N° d'ordre
2120

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR 3ème CYCLE

par

Maryse GERARD

Sujet : Etude par spectrométrie d'émission de transferts de charge à énergie thermique entre un ion de gaz rare et une molécule simple.

Soutenue le 23 juin 1976 devant la commission d'examen

Mme R. MARX — Président

Mme F. FAYARD
MM. T.R. GOVERS
S. LEACH
M. MAGAT — Examinateurs

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR 3ème CYCLE

par

Maryse GERARD

Sujet : Etude par spectrométrie d'émission de transferts de charge à énergie thermique entre un ion de gaz rare et une molécule simple.

Soutenue le 23 juin 1976 devant la commission d'examen

Mme R. MARX	Président
Mme F. FAYARD	Examinateurs
MM. T.R. GOVERS	
S. LEACH	
M. MAGAT	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je voudrais exprimer ici ma profonde reconnaissance à Monsieur L. Jaubert qui, dans les classes du secondaire, a su le premier m'initier aux joies qu'apporte l'étude de la Physique et de la Chimie.

Je remercie vivement le Professeur M.Magat de m'avoir accueillie dans le laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements. Les résultats présentés ici ont été obtenus au sein du groupe de Résonance Electronique et Ionique dirigé par Madame R.Marx, à qui j'exprime ma sincère gratitude pour l'attention constante qu'elle a portée à ce travail.

Je remercie chaleureusement Monsieur T. Govers, Chargé de Recherche au CNRS, dont l'enthousiasme communicatif a contribué à faciliter mes débuts dans la recherche.

Que tous les collègues, chercheurs et techniciens, et particulièrement Mesdames P.Colardelle et G.Chartrain qui ont assuré la frappe de cette thèse et Madame Boutouyrie qui en a effectué le tirage, soient remerciés pour leur précieux concours.

SOMMAIRE

pages

CHAPITRE I - INTRODUCTION 1

1-1. Méthodes d'étude des réactions ion-molécule 1

1-2. Les transferts de charge à énergie thermique 1

1-3. Buts de ce travail 3

1-4. Systèmes étudiés 5

CHAPITRE II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE 6

2-1. Le canon à électrons 6

2-2. La cellule proprement dite et son utilisation 8

2-3. Système à vide et introduction des gaz 10

2-4. Impact électronique, détection optique 11

2-5. Etude des transferts de charge 12

2-6. Limites de la méthode, conditions d'observation 16

2-7. Analyse des spectres 18

CHAPITRE III - RESULTATS ET DISCUSSION 21

3-1. Système Hélium-Azote 21

3-1.1. Attribution et origine du spectre observé 24

3-1.2. Distributions vibrationnelles et contributions des différents états au transfert de charge total 30

a) Etat C 30

b) Etat B 33

c) Etat Z 36

d) Etats autres que C, B et Z 37

3-1.3. Effets de pressions et mécanisme de production des différents états 38

a) Etat C 38

b) Etat B 38

c) Etat Z 40

3-1.4. Effets de pressions: mesure de τ_Z 42

3-1.5. Conclusion 52

3-2. Système Hélium-Eeau 54

3-2.1. Voies accessibles et identification du spectre 54

3-2.2. Variation du moment de transition électronique Re 57

a) Moment de transition électronique 62

b) Durées de vie 64

3-2.3. Populations vibrationnelles, constantes de vitesse 65

3-2.4. Mécanisme de formation des produits du transfert de charge 66

a) Principales caractéristiques de ce transfert de charge 67

b) Etats de H_2O^+ pouvant être atteints dans le transfert de charge 69

3-2.5. Conclusion 73

3-3. Système Hélium-Acétylène 74

3-3.1. Voies accessibles et identification du spectre 74

3-3.2. Détermination des constantes moléculaires ω_e et $\omega_e x_e$ de l'état fondamental de CH^+ 82

3-3.3. Facteurs de Franck-Condon, rapports de branchement 85

3-3.4. Mécanisme de formation des produits du transfert de charge 88

3-3.5. Conclusion 90

3-4. Autres systèmes 91

3-4.1. Néon-Azote 91

3-4.2. Hélium et Néon-Monoxyde de carbone 91

3-4.3. Hélium et Néon-Oxygène 92

3-4.4. Hélium et Néon-Ammoniac 92

3-4.5. Hélium et Néon-Ethylène 93

CHAPITRE IV - CONCLUSION GENERALE 94

ANNEXE 1: Analyse cinétique 96

1) Analyse simple 98

2) Analyse complète 99

ANNEXE 2: Calibration du système de détection optique 103

BIBLIOGRAPHIE 106

CHAPITRE I - INTRODUCTION

Le nombre d'atomes, de molécules et d'ions, identifiés le plus souvent par spectroscopie d'émission ou d'absorption dans les régions interstellaires, les comètes, ou les atmosphères stellaires et planétair . ne cesse de croître: He, C, O ...; C_2, CN, C_3, OH, NH, CH, NH_2, C_2 H ...; N^+, O^+, He^+, Mg^+ ...; CO^+, CH^+, OH^+, N_2^+, CO_2^+, H_2O^+ ...
Les processus d'ionisation ne sont pas toujours connus, mais on sait que des échanges de charge peuvent avoir lieu: entre les protons solaires et CO pour former CO^+ dans les queues de comète, entre He^+ et N_2 dans notre ionosphère, etc.
Les réactions ion-molécule, pouvant avoir lieu dans la haute atmosphère, dans les plasmas, dans les décharges ... prennent de plus en plus d'importance et les différentes techniques mises au point pour les étudier diffèrent essentiellement par les énergies des particules en présence et les domaines de pression utilisés.

1 - 1. MÉTHODES D'ÉTUDE DES RÉACTIONS ION-MOLÉCULE

Dans les techniques de faisceaux, les ions extraits de la source par un champ accélérateur peuvent être sélectionnés en masse et en énergie avant de rencontrer soit un autre faisceau, soit une cible de particules neutres au repos (ne possédant que l'énergie d'agitation thermique). Ces techniques permettent d'étudier des réactions ion-molécule à grande énergie, l'énergie relative minimum étant limitée à quelques électrons-volts par le fait que l'intensité du faisceau d'ions décroît beaucoup avec leur énergie. Les expériences de Holland et Maier (23), où les ions He^+ énergétiques produisent des ions He^+ thermiques par échange de charge dans un mélange He/N_2, constituent toutefois une exception.

Les méthodes telles que la spectrométrie de masse dont la source fonctionne à haute pression, les tubes en dérive (drift tube),les post-décharges en écoulement (flowing-afterglow) ou la résonance cyclotronique ionique (R.C.I.) sont adaptées à l'étude des réactions à basse énergie et à énergie thermique: dans les trois premiers cas, les pressions utilisées sont relativement élevées (supérieures au Torr); dans le dernier cas, la pression est au contraire faible ($< 10^{-2}$ Torr). La comparaison des résultats obtenus pour une même réaction en employant les différentes techniques expérimentales, donc dans des domaines d'énergie et/ou de pression différents, peut apporter des informations intéressantes pour comprendre le mécanisme de la réaction: nous serons amenés à comparer nos résultats de R.C.I. à faible pression et énergie thermique avec ceux obtenus en flowing-afterglow à des pressions supérieures et dans des expériences de faisceaux à plus grande énergie: ce sont actuellement les trois méthodes qui, moyennant l'adjonction d'un système de détection optique, permettent l'étude des spectres d'émission des espèces excitées produites lors d'une réaction ion-molécule.

1 - 2. LES TRANSFERTS DE CHARGE À ÉNERGIE THERMIQUE:

Soit un transfert de charge entre un ion atomique A^+ et une molécule B: $A^+ + B \rightarrow B^+ + A$. Lorsque l'énergie relative des particules A^+ et B est élevée,la distribution d'énergie interne de l'ion B^+ est identique à la distribution de Franck-Condon correspondant à une ionisation verticale $B \rightarrow B^+$, telle qu'elle est observée après impact électronique rapide de molécules B. Par contre, la distribution d'énergie interne des produits de transfert de charge à faible énergie ou à énergie thermique est en général très différente d'une distribution Franck-Condon.

Ce travail porte sur l'étude de la luminescence consécutive à de tels transferts de charge à énergie thermique. La technique employée, décrite en détail dans le chapître II, consiste à produire des ions A^+ dans la section source d'une cellule R.C.I., et à enregistrer les spectres d'émission des espèces excitées issues de la réaction de ces ions A^+ avec des molécules B. Les avantages offerts par cette méthode sont

l'utilisation d'un système ouvert évitant toute discrimination, la possibilité de piégeage et d'éjection des ions en présence, et l'observation d'espèces de longue durée de vie rendue possible dans les domaines de basses pressions utilisés.

Nous discutons dans les paragraphes qui suivent d'une partie des problèmes qui se posent et des systèmes étudiés pour essayer de les résoudre.

1 - 3. BUTS DE CE TRAVAIL

L'un des problèmes est de savoir si la théorie de Rapp et Francis (1) est vérifiée aux énergies thermiques: à ces énergies, ils prévoient en effet que la section efficace d'un transfert de charge est d'autant plus grande que l'exothermicité ΔE pour la réaction

$$A^+ + B \rightarrow B^{+*} (v) + A + \Delta E$$

est plus faible. La validité de cette théorie a souvent été prouvée pour de grandes vitesses relatives d'approche des deux particules, mais est contreversée pour de faibles vitesses (on trouvera des exemples dans les références (2)et (3)). L'étude des populations relatives, électroniques, vibrationnelles des espèces excitées observées (par évaluation des intensités des bandes d'émission correspondantes: voir paragraphe 2-7) doit montrer si, dans les systèmes étudiés ici, ce critère de résonance est valable ou non. Dans le cas où il l'est, on peut alors imaginer pour le transfert de charge, un mécanisme où un électron saute de la molécule à l'ion atomique, l'énergie de recombinaison de l'ion compensant exactement l'énergie nécessaire pour ioniser la molécule dans l'état électronique et vibrationnel observé. Si l'on ajoute la condition selon laquelle l'ion moléculaire(éventuellement polarisé (voir ci-dessous)) doit posséder un facteur de Franck-Condon favorable avec l'état fondamental de la molécule neutre pour que le transfert de charge ait lieu (3,4,35) , on entrevoit alors l'analogie du mécanisme du transfert de charge résonnant avec ce qui se produit dans les expériences de photoionisation au seuil à des énergies voisines de l'énergie d'ionisation de l'atome A. La comparaison

de nos résultats avec ceux obtenus dans de telles expériences pourra donc apporter des informations intéressantes.

Dans le cas où des espèces excitées sont peuplées dans des états non-résonnants avec des sections efficaces non négligeables, on doit imaginer, dans le cadre du modèle de saut d'électron , un mécanisme de cascade dans lequel on peuplerait d'abord un état résonnant, qui se désactiverait ensuite par radiation ou par collisions vers l'état non-résonnant observé. Lorsqu'un tel mécanisme peut être exclu, il faut imaginer des collisions plus intimes conduisant à des intermédiaires $(AB)^+$ de plus ou moins longue durée de vie,permettant le transfert de l'excès d'énergie électronique en énergie vibrationnelle et translationnelle des produits.

Pour essayer d'expliquer le fait que la distribution des populations vibrationnelles des états électroniques des produits issus du transfert de charge à faible énergie est souvent différente d'une distribution Franck-Condon (2,5) , Lipeles a suggéré(6)que la molécule neutre est polarisée par l'ion qui s'en approche et que les recouvrements conduisant aux populations observées doivent donc être pris entre les fonctions d'onde de l'état de l'ion considéré et celles de la molécule neutre perturbée. Nous verrons s'il est possible d'interpréter une partie de nos résultats à l'aide de ce modèle, comme cela l'a été fait dans le cas de CO^+ ($A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$) formés dans les transferts de charge Ar^+ et Ne^+ sur CO (2).

Une autre question est de savoir s'il existe une règle de conservation du spin dans les transferts de charge à énergie thermique, et si cette règle éventuelle peut entrer en compétition avec le critère de résonance.

Il est bien évident que pour répondre à toutes ces questions, il faut étudier un grand nombre de systèmes A^+/B et, pour commencer, des systèmes supposés simples, pour lesquels l'on possède suffisamment de données et de points de comparaison.

1 - 4. SYSTÈMES ÉTUDIÉS

Nous avons tout d'abord poursuivi l'étude du transfert de charge entre l'hélium He^+ et l'azote $^{14}N_2$ et $^{15}N_2$ en cours au laboratoire. Ce système présente l'avantage d'avoir été très étudié dans des expériences de flowing-afterglow (21-27) et de faisceaux(20) . Nous exposerons dans la première partie du chapître 3,les résultats obtenus ici, en particulier sur un état non identifié de N_2^+ de longue durée de vie, ne pouvant être vu dans les expériences à haute pression où il est désactivé par collisions, et nos conclusions concernant les mécanismes de population des états C et B de l'ion N_2^+.

Aucune émission consécutive à d'autres systèmes simples tels que Ne^+/N_2, He^+ et Ne^+ avec CO (isoélectronique de N_2), He^+ et Ne^+ avec O_2, NH_3, ou C_2H_4 n'a pu être observée. On tentera d'en expliquer les causes au paragraphe 3-4.
Par contre le transfert de charge entre l'hélium et l'eau (H_2O, D_2O) donne lieu à des émissions assez intenses de l'ion OH^+ ($A^3\Pi_i \rightarrow X^3\Sigma^-$). L'étude de ce système de bandes nous a permis de montrer qu'il existe une variation du moment électronique R_e en fonction du r-centroïd $\bar{r}$. Deux mécanismes sont également proposés pour rendre compte des distributions des produits obtenues en R.C.I.(47), conjointement avec les observations faites ici (chap. 3, 2ème partie).
Nous avons également étudié le transfert de charge entre l'hélium et l'acétylène (C_2H_2-C_2D_2), qui conduit à des émissions de CH^* et CH^{+*}. Dans ce cas, il est très difficile d'analyser les spectres en terme de populations relatives, les deux systèmes d'émission étant très superposés. On a cependant pu déterminer les constantes moléculaires ω_e et $\omega_e x_e$ de l'état fondamental de CH^+ (3ème partie du chapître 3).

On voit donc, qu'outre les mécanismes et les sections efficaces de population des états excités de particules issues d'un transfert de charge, la méthode de détection optique permet d'obtenir des résultats aussi variés que des durées de vie, des constantes moléculaires ou la variation de moments électroniques de transition, pouvant intéresser à la fois collisionnistes, spectroscopistes et astrophysiciens.

CHAPITRE II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

L'appareil utilisé est un appareil couplé "RPE-RCI-optique" construit au laboratoire par G.Mauclaire (7,8) . Il comprend essentiellement la cellule R.C.I., située dans l'entrefer de l'électro-aimant d'un spectromètre R.P.E., le système d'introduction des gaz et le groupe de pompage, et le système de détection optique. Nous verrons que les possibilités offertes par cette méthode sont nombreuses, mais qu'elle comporte certaines difficultés.

2 - 1. LE CANON À ÉLECTRONS

Le canon à électrons est schématiquement représenté sur la figure 1. Un filament de tungstène émet des électrons par effet thermo-électronique. L'énergie de ces électrons est définie par la différence de potentiel entre le filament porté à un potentiel variable de 0 à -100 V et la zone d'observation qui se trouve à un potentiel compris entre 0 et + 5 V (voir paragraphes 2-2 et 2-5). Un repousseur, porté à un potentiel de - 5 V par rapport au filament, empêche les électrons d'être attirés par l'enceinte qui est également à la masse. Ils sont par contre attirés par une extractrice portée à un potentiel variable de 0 à +40 V par rapport au filament. C'est en jouant sur cette tension que l'on peut obtenir un faisceau d'électrons modulé (voir paragraphe 2-5). Les électrons se dirigent ensuite vers un diaphragme de 0,6 mm de diamètre avant de pénétrer dans la chambre de collisions proprement dite. Ce diaphragme a un double rôle: il rend efficace le pompage différentiel opéré entre la"chambre filament" et la"chambre de collisions" pour éviter la pyrolyse des gaz utilisés au contact du filament chaud; et il réduit la fraction de lumière émise par le filament qui pénètre dans la zone d'observation. A leur sortie de la chambre de collisions, les électrons sont détectés par un collecteur en or relié à un picoampèremètre sur lequel on lit l'intensité du faisceau d'électrons (dans le cas d'un faisceau modulé

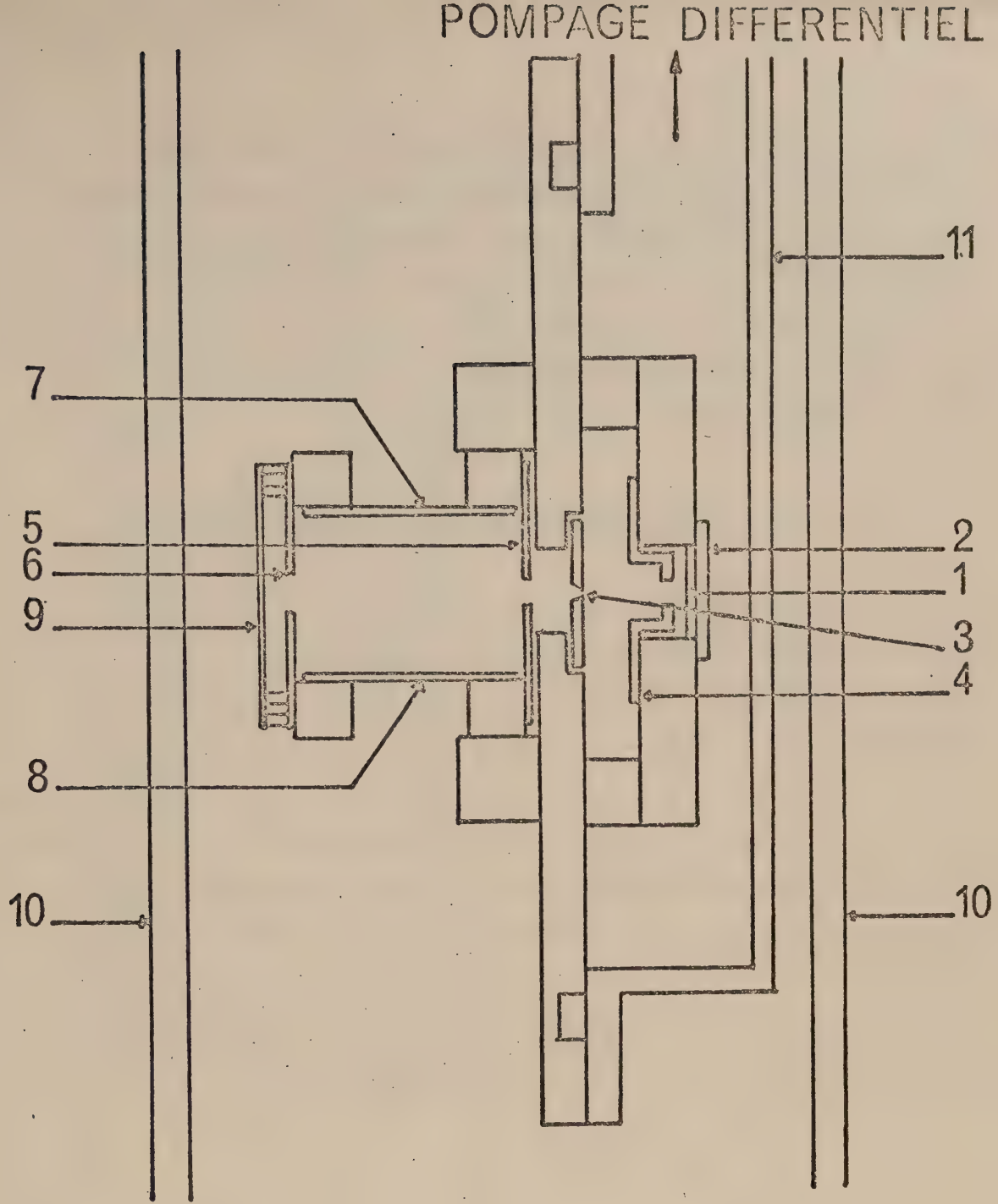


Figure 1 : Canon à électrons, coupe horizontale de la cellule

1 - Filament
2 - Repousseur
3 - Diaphragme
4 - Extractrice
5et6 - Electrodes de piégeage
7et8 - Plaques de dérive
9 - Collecteur d'électrons
10 - Parois de l'enceinte extérieure
11 - Enceinte contenant la source d'électrons

on lit la valeur moyenne de son intensité), de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-5}A. Cette intensité peut être gardée constante lorsque l'énergie des électrons varie jusqu'à quelques électrons-volts,grâce au champ magnétique élevé qui collimate le faisceau d'électrons. Ce champ d'environ 9500 Gauss est produit parallèlement au faisceau d'électrons par l'électro-aimant d'un spectromètre RPE (Brucker, type B, ER 402 a), dans l'entrefer duquel est placée la cellule.

2- 2. LA CELLULE PROPREMENT DITE ET SON UTILISATION

Les coupes horizontale et verticale de la cellule sont schématiquement représentées sur les figures 1 et 2. C'est une cellule R.C.I. à trois sections, de 9 cm de long sur 2cm (parallèlement au champ magnétique) x 1,5 cm de section. Seule la section source, de 4 cm de long, est utilisée ici comme chambre de collisions. Elle est constituée de plaques d'alliage inconel de 0,5 mm d'épaisseur polies électrolytiquement. Le champ magnétique a également pour rôle d'empêcher les ions formés dans la cellule de diffuser perpendiculairement au faisceau d'électrons sous l'effet de l'agitation thermique et de la charge d'espace. En présence du champ, les ions sont animés d'un mouvement hélicoïdal autour d'un axe parallèle à ce champ. Le rayon de la composante circulaire de ce mouvement est proportionnel à la composante de leur vitesse perpendiculaire au champ:

$$r = \frac{v_{\perp} \cdot m}{q\,B}$$

m et q étant la masse et la charge des ions, B l'intensité du champ magnétique, tandis que la vitesse associée à la composante rectiligne du mouvement hélicoïdal est proportionnelle à la composante de la vitesse initiale des ions parallèle au champ. Pour empêcher la diffusion des ions dans la direction du champ magnétique et les garder au centre de la cellule pendant un temps suffisamment long pour leur permettre de réagir, on applique un potentiel V_p dit de "piègeage" aux électrodes perpendiculaires au champ magnétique. En absence de collision, les ions seraient animés d'un mouvement d'oscillation dans le creux de potentiel ainsi créé au centre de la cellule et leur énergie cinétique pourrait être

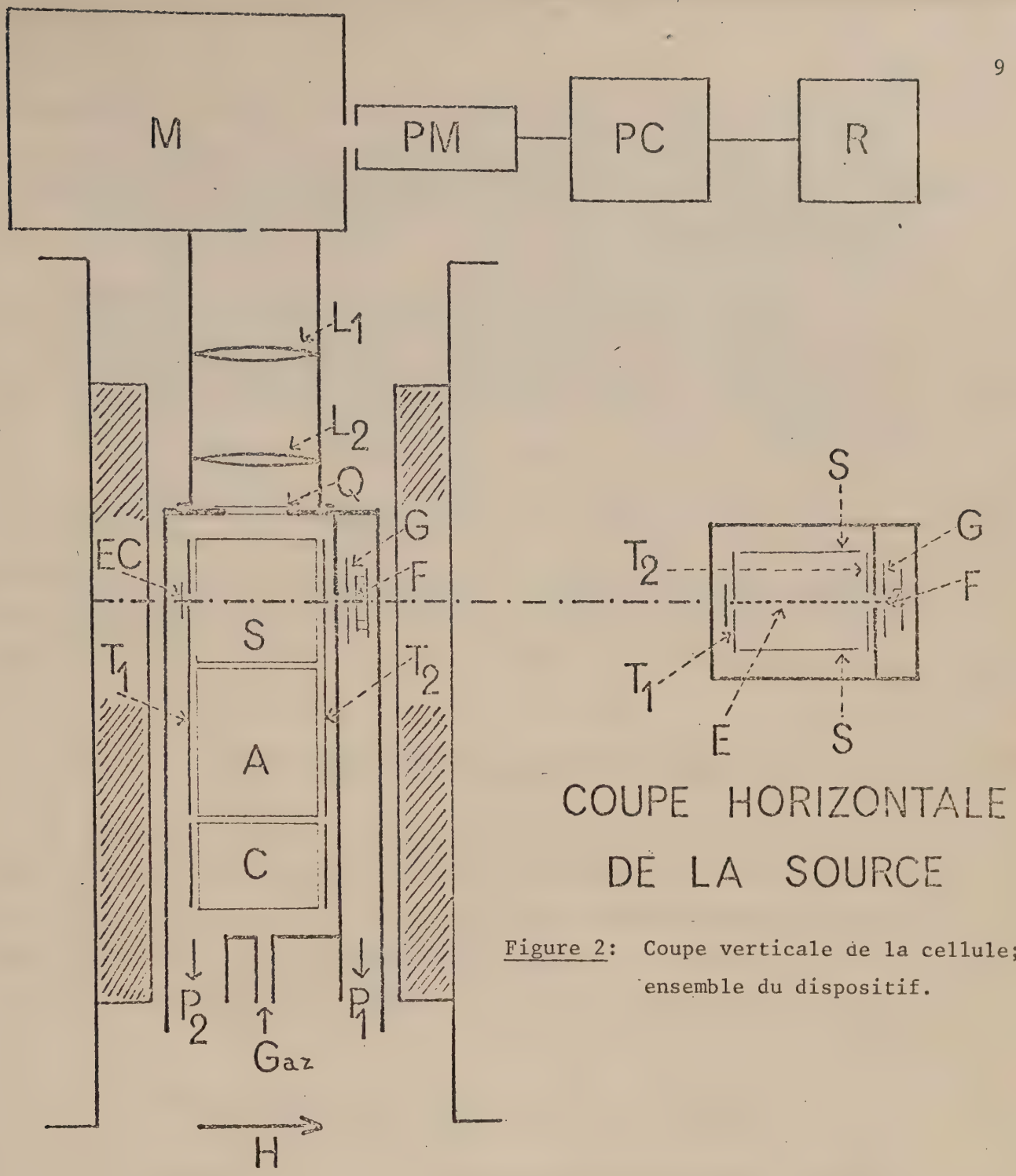


Figure 2: Coupe verticale de la cellule; ensemble du dispositif.

A: Section d'analyse utilisée seulement dans les expériences de spectrométrie R.C.I.
C: Section de collection des ions utilisée seulement dans les expériences de spectrométrie R.C.I.

E: Faisceau d'électrons
EC: Collecteur d'électrons
F : Filament
G : Extractrice
H : Champ magnétique
L_1 et L_2: Lentilles en quartz
M: Monochromateur
P_1 et P_2: Pompage différentiel
PC: Compteur de photons
PM: Photomultiplicateur
Q: Fenêtre en quartz
R: Enregistreur et imprimante
S: Source
T_1 et T_2: Plaques de piègeage

de l'ordre de quelques électrons-volts dans nos conditions expérimentales ($V \approx 5$ V). Nous verrons plus loin (paragraphe 2-6) qu'en fait les ions A^{+p} sont thermalisés par transfert de charge résonnant avant de réagir avec les molécules B.

Contrairement aux expériences de spectrométrie de masse R.C.I., on ne fait pas dériver les ions dans la direction perpendiculaire au champ magnétique et les plaques de dérive de la cellule sont maintenues à la masse.

La cellule devant être propre pour que l'on soit sûr que les potentiels vus par les ions et les électrons sont bien ceux que l'on applique aux différentes parties de la cellule, celle-ci est régulièrement nettoyée par polissage, puis passage aux ultra-sons successivement dans une suspension d'alumine, dans un bain d'eau, d'alcool et enfin de fréon.

2 - 3. SYSTÈME À VIDE ET INTRODUCTION DES GAZ

Dans chacune des deux chambres, "filament et collisions", le vide est assuré par une pompe primaire à palettes (Alcatel 2008, 8 m^3/h) et par une pompe secondaire à diffusion d'huile (Edwards E04, Santovac 5, 150 l/s). Les vides limites lus sur des jaugesà ionisation respectivement Leboeuf et Veeco, sont de $\approx 5 \times 10^{-6}$ Torr dans le compartiment chambre de collisions et $\lesssim 10^{-6}$ Torr dans le compartiment filament.

L'introduction des gaz se fait par l'intermédiaire de vannes de dosage Granville-Philips; une vanne papillon permet d'isoler momentanément l'enceinte sous vide et d'utiliser les pompes pour le dégazage du système d'introduction des gaz et des échantillons liquides.(Ainsi, les échantillons d'eau sont gelés à 77° K et dégazés quatre fois avant usage). Les pressions utilisées varient des vides limites à $\lesssim 5 \times 10^{-2}$Torr dans la chambre de collisions et à $\lesssim 10^{-4}$ Torr dans la chambre filament. Elles sont généralement lues sur la jauge Veeco (chambre filament) afin de permettre la lecture des plus hautes pressions utilisées.Pour en déduire la pression réelle régnant dans la chambre de collisions,il faut tenir compte du gradient de pression entre les deux chambres et de la perte de charge entre les têtes de jauge et la cellule. Le facteur de correction a été

déterminé pour chaque gaz employé (hélium, eau, acétylène) en étalonnant la jauge Veeco par rapport à une autre jauge dont la tête était placée directement à la sortie de la chambre de collisions, à la place d'une introduction de gaz. Les jauges de référence sont une jauge à ionisation étalonnée pour l'azote, pour les pressions allant jusqu'à 10^{-3} Torr, et une jauge thermocouple, étalonnée pour l'air, pour les pressions supérieures. Les pressions "vraies" sont alors obtenues en tenant compte du rapport de section efficace d'ionisation de l'azote ou de l'air aux différents gaz

($\sigma_{ion.} \frac{He}{N_2} = 0,16$ (9), $\sigma_{ion.} \frac{H_2O}{N_2} \simeq 0,8$ (9,50) , $\sigma_{ion.} \frac{C_2H_2}{N_2} \simeq 2$ (9,10)),

et d'un facteur de correction dûà l'influence du champ magnétique sur la lecture des jauges.

Les gaz utilisés ici sont les suivants:

- Hélium et azote $^{14}N_2$ fournis par Air Liquide, N 55.
- $^{15}N_2$ fourni par Azote et Produits Chimiques, 99%, ^{15}N.
- La vapeur d'eau H_2O obtenue à partir d'eau bi-distillée fournie par I. Kraljic.
- D_2O fourni par le CEN de Saclay: D/D + H $\geqslant$ 99,75%
- C_2H_2 fourni par Matheson
- C_2D_2 fourni par le CEN de Saclay : > 99% en D.

2 - 4. IMPACT ÉLECTRONIQUE; DÉTECTION OPTIQUE

Lorsqu'un gaz G , introduit dans la cellule est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie suffisante, des espèces ionisées et/ou excitées G^x , G^+ ,G^{+x} sont formées. La lumière émise par les espèces excitées traverse une fenêtre en quartz et est focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur, de 1 cm de long parallèlement au faisceau d'électrons. Ce monochromateur, du type Czerny-Turner (Jobin-Yvon HRS1), est équipé d'un réseau à 1220 traits/mm, blazé à 250 nm, la dispersion réciproque étant 1,2 nm/mm. Le réseau et tous les miroirs sont recouverts de MgF_2 afin d'assurer une meilleure réflexion dans l'ultra-violet.

Les photons ainsi analysés sont comptés au moyen d'un photomultiplicateur (EMI 1659 SA), d'un amplificateur-discriminateur (SSR 1120) et d'un compteur de photons bicanal(SSR 1110). Le domaine spectral accessible s'étend de 190 à 520 nm.

Un enregistreur et une imprimante (Télétype Corporation 3321 3 WF) reliés à une sortie du compteur de photons permettent d'obtenir les spectres d'émission des espèces excitées présentes en "pas à pas": le compteur de photons compte à une longueur d'onde fixe pendant un temps choisi, puis l'imprimante et l'enregistreur affichent le résultat, et le réseau du monochromateur tourne jusqu'au point suivant,etc..Les largeurs des fentes d'entrée et de sortie du monochromateur sont choisies en fonction du taux d'émission, de la distribution spectrale et de la résolution désirés, compte tenu du temps de comptage en chaque point.

Notons enfin, que le bruit de fond de la chaîne de comptage est en moyenne de dix-neuf coups par seconde à 417,5 nm, le filament étant éteint, et de vingt-deux coups par seconde lorsque celui -ci est allumé mais le faisceau d'électrons étant coupé au moyen de l'extractrice.

2 - 5. ÉTUDE DES TRANSFERTS DE CHARGE

Pour étudier la luminescence consécutive au transfert de charge entre l'ion de gaz rare A^+ et une molécule B, on introduit les deux gaz A et B dans la cellule. Sous l'effet du bombardement électronique, les espèces A^*, A^+, A^{+*} et B^*, B^+, B^{+*} sont créées. Généralement, l'énergie des électrons est celle qui correspond au maximum de section efficace d'ionisation du gaz rare A, c'est-à-dire environ 100 eV pour l'hélium et le néon. Seules les espèces de durée de vie suffisamment longue peuvent subir par la suite des chocs réactionnels; nous pouvons négliger l'action des A^* et B^* de durée de vie inférieure au temps de collision, ainsi que celle des A^{+*} dont la section efficace de formation est négligeable devant celle des A^+ dans l'état fondamental, et ne considérer que les réactions suivantes, dont seule la réaction 2a nous intéresse:

1a - $\bar{e} + A \rightarrow A^+$ (fondamental) + $2\bar{e}$

1b - $\bar{e} + A \rightarrow A^{\ast}$ (longue durée de vie) + $\bar{e}$

1c - $\bar{e} + B \rightarrow B^{+\ast}$ (v) + $2\bar{e}$

2a - $A^+ + B \rightarrow B^{+\ast}$ (v) + A

2b - $A^{\ast}$ (longue durée de vie) + B → $B^{+\ast}$ (v) + A + $\bar{e}$

La réaction 2b d'ionisation Penning n'existe que si les $A^{\ast}$ de longue durée de vie ont une énergie suffisante pour ioniser et exciter B. Dans l'hélium par exemple, on trouve des états métastables $2\,^1S$ et $2\,^3S$ respectivement vers 21 eV et à 19,8 eV d'énergie suffisante pour produire l'état $B\,^2\Sigma_u^+$ ($v' \leqslant 3$ pour 2^3S) de N_2^+ ([25, 26], avec une section efficace de 7 $\mathring{A}^2$ à énergie thermique [22]).
Les réactions 1c, 2a et 2b peuvent être suivies d'une réaction de(pré-)dissociation des espèces $B^{+\ast}$ (v) en fragments ionisés et/ou excités, dont on observera éventuellement le spectre d'émission (spécialement dans le cas des molécules B polyatomiques).

Dans le cas où les espèces $B^{+\ast}$ (v) ou leurs fragments ont une durée de vie courte devant le temps nécessaire pour couper le faisceau d'électrons (environ $0{,}5 \times 10^{-6}$ seconde), la réaction 1c qui produit les mêmes espèces que la réaction 2a du transfert de charge peut être éliminée simplement en modulant le faisceau d'électrons. Ainsi, pendant l'absence des électrons, seules les espèces A^+ piégées dans le creux de potentiel au centre de la cellule et les espèces $A^{\ast}$ métastables sont encore présentes et donnent lieu aux réactions 2a et 2b.
Pour distinguer ces deux réactions, on utilise le fait que l'on peut éliminer rapidement les ions du milieu réactionnel en modulant la tension de piègeage appliquée aux électrodes de la cellule: pendant une demi-période, les deux plaques sont portées à un potentiel positif de +x volts ($0 \leqslant x \leqslant 5$). On enregistre alors un signal S_A dans le canal A (piégé) du compteur de photons, signal correspondant aux deux réactions 2a et 2b. Pendant l'autre demi-période, l'une des plaques reste au même potentiel positif +x volts, tandis que l'autre est portée à un potentiel négatif - x volts. Dans ce cas, les ions A^+ sont précipités sur cette plaque et, s'ils n'ont pas le temps de réagir pendant leur éjection, le signal

observé S_B dans le canal B (dépiégé) du compteur de photons n'est dû qu'à la réaction 2b.
Le signal enregistré est le signal différence $\Delta S = S_A - S_B$ qui ne correspond plus qu'à la réaction 2a seule. Il est d'autant plus significatif que le comptage dans les cycles piégés-dépiégés se fait un plus grand nombre N de fois (typiquement $N = 10^6$).

La figure 3 représente le système de modulations employé pour l'étude des transferts de charge. Dans chaque cycle piégé et dépiégé, le comptage des photons se fait pendant un temps D (appelé fenêtre) choisi en fonction du taux d'émission voulu, et après un temps d (appelé délai), variable par rapport à une modulation de référence qui commande aussi la coupure du faisceau d'électrons.

On remarque que le bruit de fond du photomultiplicateur est automatiquement éliminé dans le signal différence, ainsi qu'une contribution éventuelle d'espèces B^{+*} de durée de vie assez longue mais inférieure au temps d'éjection, formées par le faisceau d'électrons, et présentes en quantité égale dans les deux cycles. Par contre, le signal dû aux ions B^{+*} formés par impact électronique (réaction 1c) ou ionisation Penning (réaction 2b) n'est éliminé du signal différence ΔS que si leur durée de vie est inférieure à leur temps d'éjection. En effet, si l'émission de photons est plus rapide que l'éjection des ions B^{+*}, le signal correspondant aux réactions 1c et 2b est identique quand les ions B^{+*} sont piégés ou quand ils sont éjectés. Par contre, si la durée de vie des B^{+*} est supérieure au temps d'éjection, leur concentration est différente dans les deux cycles piégé et dépiégé. On observera donc un signal en différence . Pour un ion de masse m et de charge q, le temps d'éjection est donné, en absence de collision, par

$$t_{éj.} = L \left(\frac{m}{2q\ \Delta V_p(L)} \right)^{1/2} \qquad (1)$$

où L et ΔV_p (L) sont respectivement la distance ($\leqslant$20mm) et la différence de potentiel ($\leqslant$ 10 V) entre le lieu où est formé l'ion et la plaque négative. On trouve par exemple un temps d'éjection de $1{,}7 \times 10^{-6}$s pour des ions N_2^+ formés au centre de la cellule.

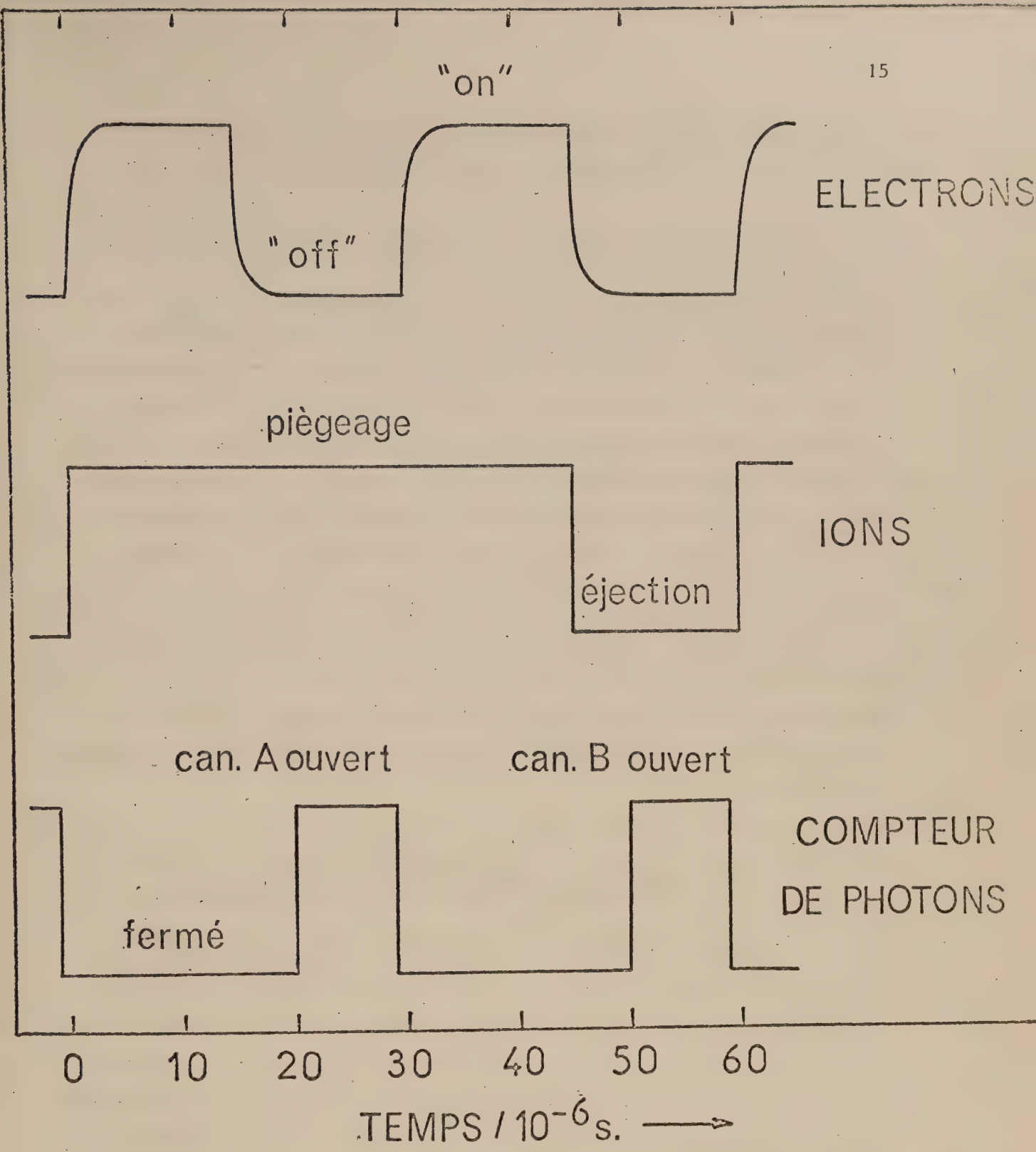


Figure 3 : Système de modulations employé pour l'étude des transferts de charge

L'observation dans les canaux A et B se fait pendant un temps D et après un temps d à partir de la coupure du faisceau d'électrons. Le signal enregistré est la différence des signaux observés quand les ions sont piégés (canal A) et quand ils sont dépiégés (canal B).

- Pour s'assurer que le signal observé n'est dûqu'à la réaction 2a, on procède aux deux vérifications suivantes:

a) On ne doit pas observer de signal ΔS lors du bombardement électronique direct du gaz B seul.

b) L'énergie des électrons à laquelle apparaît le signal ΔS doit être égale au potentiel d'ionisation des atomes A. Compte tenu de la présence des potentiels de piégeage-dépiégeage, des potentiels de contact et de la polarisation des électrodes qui pourraient modifier l'énergie réelle des électrons, on doit auparavant calibrer l'échelle d'énergie dans les mêmes conditions expérimentales. C'est ce que nous pouvons faire en utilisant une raie de l'atome A^* dont le seuil est proche de l'énergie de formation des A^+. Pour pouvoir observer les espèces A^* formées par les électrons tout en gardant le même mode de fonctionnement (même faisceau modulé et même tension de piégeage modulée) il suffit d'ouvrir la fenêtre d'observation de façon qu'elle déborde dans le cycle où les électrons sont présents ($d+D > Te/2$: voir fig. 3). Ce n'est que lorsque les deux conditions a et b sont satisfaites que l'on est assuré que les ions A^+ sont bien les précurseurs des émissions observées en différence.

2 - 6. LIMITES DE LA MÉTHODE, CONDITIONS D'OBSERVATION

Examinons dans quelles conditions des ions A^+ oscillant dans un puits de potentiel créé lors de l'application aux électrodes de piégeage de la cellule de tensions positives pouvant aller jusqu'à + 5 volts, peuvent posséder l'énergie thermique lorsqu'ils réagissent. Il est nécessaire que le produit de la section efficace à cette énergie par la pression du gaz cible soit plus grand dans le cas du transfert de charge symétrique $A^+ + A \rightarrow A + A^+$ que dans le cas du transfert de charge étudié $A^+ + B \rightarrow B^+ + A$. S'il en est ainsi, les ions A^+ énergétiques formeront lors d'un transfert de charge symétrique une génération d'ions A^+ de moindre énergie cinétique, et le nombre de ces transferts de charge symétriques sera suffisamment grand devant le nombre de collisions réactives pour que les ions A^+ qui rencontrent les molécules B soient thermalisés.

C'est ce qui se passe dans un mélange He/B typiquement de 10/1. Pour

le transfert $He^+ + He \rightarrow He + He^+$, on a $\sigma \approx 25$ $\mathring{A}^2$ pour une énergie de 2,5 eV dans le système du centre de masse, correspondant à 5 eV dans le système du laboratoire (11) .
Le fait que les ions He^+ réagissant dans nos conditions expérimentales sont thermiques est également prouvé par le fait que la distribution des populations vibrationnelles de l'état C de N_2^+, qui dépend beaucoup de l'énergie des ions He^+ (23) , n'est pas changée lorsque la tension de piégeage V_p varie de + 5 à + 3V.

Outre la nécessité d'un rapport de pressions A/B élevé, il faut maintenir une pression totale suffisamment faible pour les raisons suivantes: d'une part, minimiser les réactions secondaires, en particulier la désactivation par collisions des espèces excitées de longue durée de vie d'autre part, pour que le libre parcours moyen soit de l'ordre de grandeur des dimensions de la cellule, afin que le dépiégeage des ions A^+ soit efficace. D'après la formule (1), on évalue ce temps à moins de 10^{-6} seconde pour des ions He^+ ($0,6x6^{-6}$ pour un ion partant du centre de la cellule). Ce temps est du même ordre de grandeur que le temps s'écoulant entre deux chocs à une pression de $5x10^{-2}$ Torr d'hélium.

Il faut également s'assurer que le temps de séjour des ions A^+ dans la cellule est suffisamment long, en tout cas supérieur au temps de dépiégeage. Pour vérifier cela, on mesure la décroissance dans le temps de l'émission d'une espèce B^{+x} de courte durée de vie issue du transfert de charge:

$$A^+ + B \xrightarrow{k} B^{+x} + A$$
$$B^{+x} \xrightarrow{\text{rapide}} B^+ + h\nu$$

En effet, si l'espèce B^{+x} émet dès qu'elle est formée, l'intensité de son émission est à chaque instant proportionnelle à la concentration des ions A^+. En déplaçant la fenêtre d'observation (choisie petite) dans le cycle où les électrons sont absents, on mesure la décroissance de cette intensité en fonction du temps délai. La pente de la droite Log I = f (d), homogène à l'inverse d'un temps, ne sera égale au produit k (B) où k est la constante de vitesse du transfert de charge connue par ailleurs, que si les pertes d'ions A^+ par d'autres processus (en particulier la diffusion) sont négligeables.

Les conditions expérimentales étant optimales, un spectre d'émission ne pourra être observé que dans les conditions suivantes:

- Le peuplement des états excités des B^+ ou des fragments résultant de leur dissociation doit être possible énergétiquement (leur potentiel d'apparition doit être inférieur ou égal au potentiel d'ionisation de A).

- Ces états doivent être peuplés avec une section efficace non-négligeable, et doivent posséder des facteurs de Franck-Condon (F.F.C.) suffisamment grands avec les états vers lesquels ils radient, les processus de transition radiative étant eux-mêmes compétitifs avec d'autr processus de désexcitation (prédissociation, desexcitation collisionnelle..)

- Enfin les longueurs d'onde d'émission doivent se trouver dans notre domaine de détection: 190 à 520 nm. On voit donc que le nombre de cas favorables est assez limité.

2 - 7. ANALYSE DES SPECTRES

Les spectres obtenus sont identifiés parallèlement dans les deux isotopes étudiés au moyen de tables comme Rosen ou Barrow (12), Pearse et Gaydon (13) , ou Kopp et al.(14).

Pour déterminer les distributions vibrationnelles des états électroniques peuplés, on mesure les intensités relatives des bandes vibrationnelles observées. On sait en effet que l'intensité d'une bande d'émission v' → v" est proportionnelle à la population du niveau vibrationnel supérieur v'. Dans l'approximation r-centroïd (15) , on peut écrire

$$I\ (v',v'') \propto N_{v'} \times \bar{R}_e^2 \times q_{v'v''} \times \nu^3_{v'v''} \qquad (2)$$

où q est le facteur de Franck-Condon, la fréquence de la transition v' → v", et $\bar{R}_e$ le moment électronique moyen supposé constant.
L'intensité totale provenant d'un niveau v' satisfait donc la relation

$$I\ (v') = \sum_{v''} I\ (v',v'') = I\ (v',v'') \times \left[\frac{q_{v'v''}\ \nu_{v'v''}^3}{\sum_{v''} q_{v'v''}\ \nu_{v'v''}^3} \right]^{-1}$$

soit

$$I(v') = \frac{I(v',v'')}{b_{v',v''}} \qquad (3)$$

où $b_{v',v''}$ est le rapport de branchement vers le niveau v". Connaissant ces rapports de branchement et mesurant les intensités $I(v',v'')$ par intégration des pics correspondants, on peut calculer le rapport de deux termes $I(v')$ et $I(w')$ et obtenir ainsi les sections efficaces relatives d'émission des deux niveaux vibrationnels v' et w'. Elles ne sont égales aux sections efficaces relatives d'excitation que lorsque les niveaux en question n'ont pas d'autres façons de se désactiver; sinon , il faut procéder à des corrections pour remonter aux populations cherchées (voir par exemple paragraphe 3-1.2).

Dans le cas du système He^+/N_2, des valeurs ont été proposées pour la fraction du tranfert de charge conduisant à la formation de N_2^+ dans l'état C $(20,36)$. On pourra donc obtenir des valeurs des sections efficaces absolues par comparaison de la population des états électroniques observés avec celle de l'état C de N_2^+ peuplé dans le transfert de charge He^+/N_2 (paragraphes 3-1.2, 3-2.3).

La comparaison des intensités exige de tenir compte du facteur de réponse k_λ du système de détection aux différentes longueurs d'onde. Cette courbe de réponse a été établie au moyen de la méthode des rapports de branchement de la manière décrite dans l'annexe 2, et est représentée sur la figure 4.

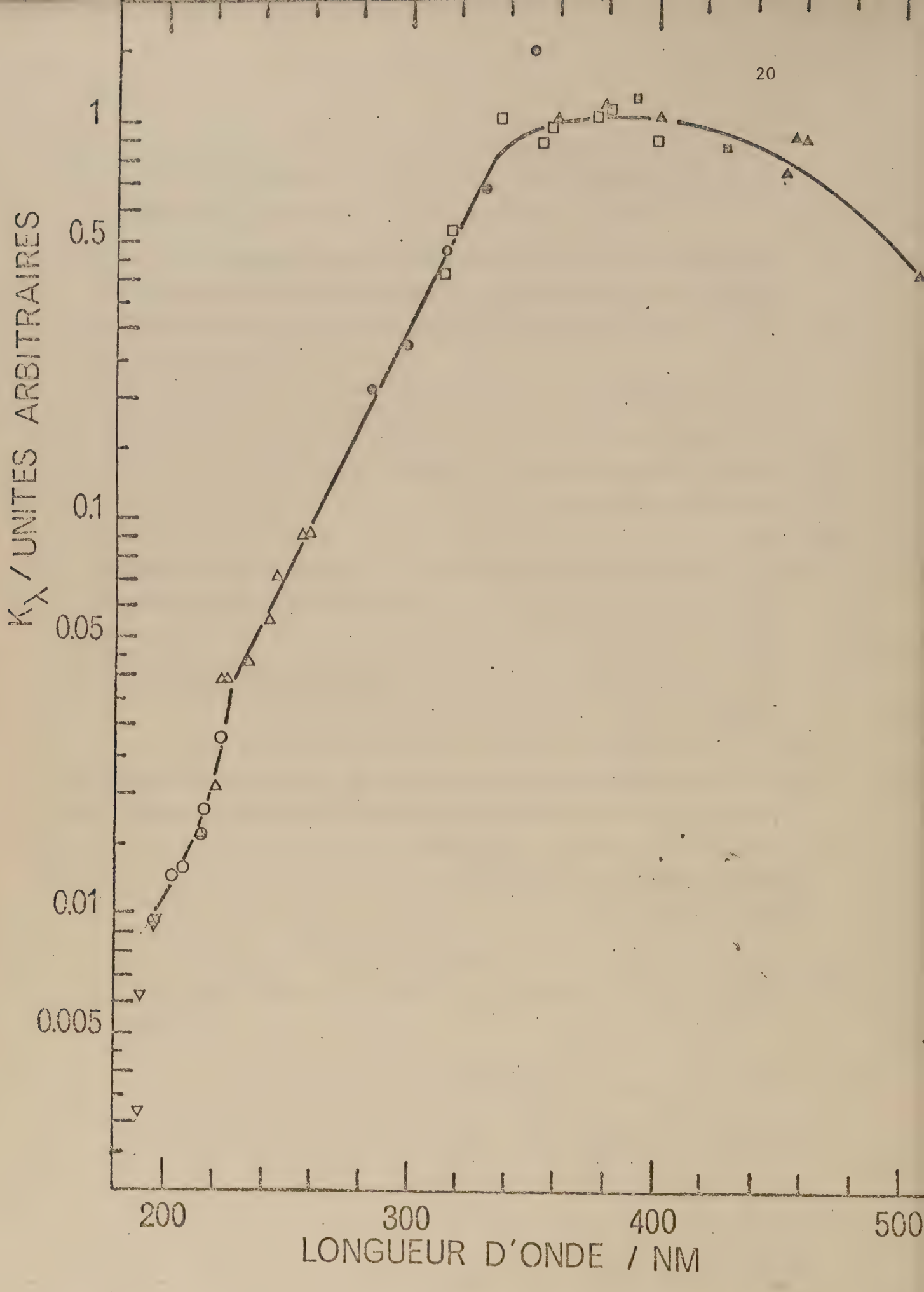


Figure 4 : Courbe de réponse du système de détection optique

Cette courbe a été établie de la façon décrite dans l'annexe 2.

CHAPITRE III - RESULTATS ET DISCUSSION

3 - 1. SYSTÉME HÉLIUM-AZOTE

Les nombreuses études de l'ion N_2^+ produit par diverses méthodes : impact électronique de N_2 ([16] et références citées dans [16]), impact photonique ([17]), décharges (réf. citées dans [18]), transfert de charge de N_2 avec H^+, N^+, H_2^+, Ar^+, Ne^+, He^+ [2,5] , font que N_2^+ est certainement l'ion moléculaire dont on connaît le mieux un petit nombre de courbes de potentiel, aussi bien expérimentalement (réf. [18]) qu'à partir de calculs ab initio (fig. 5, réf. [19]). Le transfert de charge He^+/N_2 est l'un des plus étudiés à l'heure actuelle, et ceci dans une grande gamme d'énergie : les références [2,5] et [20] relatent des expériences à grande énergie, tandis que des énergies thermiques sont utilisées par les auteurs des références [21 à 27] . La constante de vitesse thermique de ce transfert de charge a également été mesurée maintes fois et les valeurs les plus récentes : $k = 1,2 \times 10^{-9}$ cm^3/s [26,4] , $k = 1,3 \times 10^{-9}$ cm^3/s [27] sont en très bon accord avec les valeurs précédentes de la littérature (de 1,2 à 1,7 $\times 10^{-9}$ cm^3/s).

Rappelons ici les éléments essentiels qui serviront de base à nos calculs et notre discussion :

Les expériences d'impact électronique rapide [16] montrent que la distribution des intensités vibrationnelles de l'état $C^2\Sigma_u^+$ de N_2^+ n'est pas égale, à partir du niveau $v' = 3$, à celle calculée pour une excitation verticale de Franck-Condon (F.C.) à partir de l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ de N_2. Van de Runstraat et al. [16] attribuent ce fait à une prédissociation de ces niveaux ($v' \geq 3$) vers la première limite de dissociation $N\ (^4S) + N^+(^3P)$. Ces auteurs donnent également les probabilités

relatives de prédissociation et d'émission pour les différents niveaux v' dans les trois isotopes de l'azote, en particulier :

$$\frac{A_{préd}}{A_{rad}} = 9,8 \text{ et } 0,98 \text{ pour } v' = 3, \ 18 \text{ et } 1,53 \text{ pour } v' = 4$$

respectivement dans $^{14}N_2^+$ et $^{15}N_2^+$ (20) . Cela signifie que les sections efficaces d'émission mesurées expérimentalement (voir 3-1.2.) devront être corrigées pour obtenir les sections efficaces d'excitation.
L'état $^4\Pi_u$ a longtemps été tenu pour l'auteur de cette prédissociation accidentelle (16,28 et références citées)), mais les calculs les plus récents suggèrent que les niveaux $v' \geqslant 3$ de l'état C sont en fait prédissociés directement par le continuum de l'état $B^2\Sigma_u^+$ (29) .

Le seul mode possible de desexcitation unimoléculaire de l'état B étant la désactivation radiative, le même problème ne se pose pas et les sections efficaces d'excitation vibrationnelle observées sous impact électronique ou ionique rapide sont bien égales aux valeurs théoriques de F.C.. Par contre, les résultats de Govers et al. (20) en accord avec ceux de Doering (5,30) montrent qu'à partir de vitesses relatives des particules incidentes et de la cible inférieures à 5×10^7 cm/s (10^8 cm/s dans (5)), les distributions vibrationnelles de ces deux états C et B deviennent très différentes de celles observées à des vitesses plus grandes. Pour l'état C en effet, on observe, avec des ions He^+ thermiques, un accroissement des populations des niveaux v' = 3 et 4 (20, 21, 23, 24) tendant à prouver que le critère de résonance est satisfait (21, 22, 31) : on a pour v' = 3, K' = 36 ΔE= 0,0037 eV, et pour v' = 4, K' = 4 ΔE = 0,0014 eV (32) , le potentiel d'ionisation de l'hélium étant 24,588 eV (33) .
Piper et al. (25) et Schmeltekopf et al. (22) donnent également une distribution non F.C. pour l'état B de N_2^+ , en accord avec les résultats obtenus ici (voir 3-1.2).
Si le critère de résonance doit jouer un rôle important dans les transferts de charge comme le suggèrent Bowers et al. (3,4, 34-36) , il paraît intéressant de mesurer les sections efficaces relatives d'excitation de

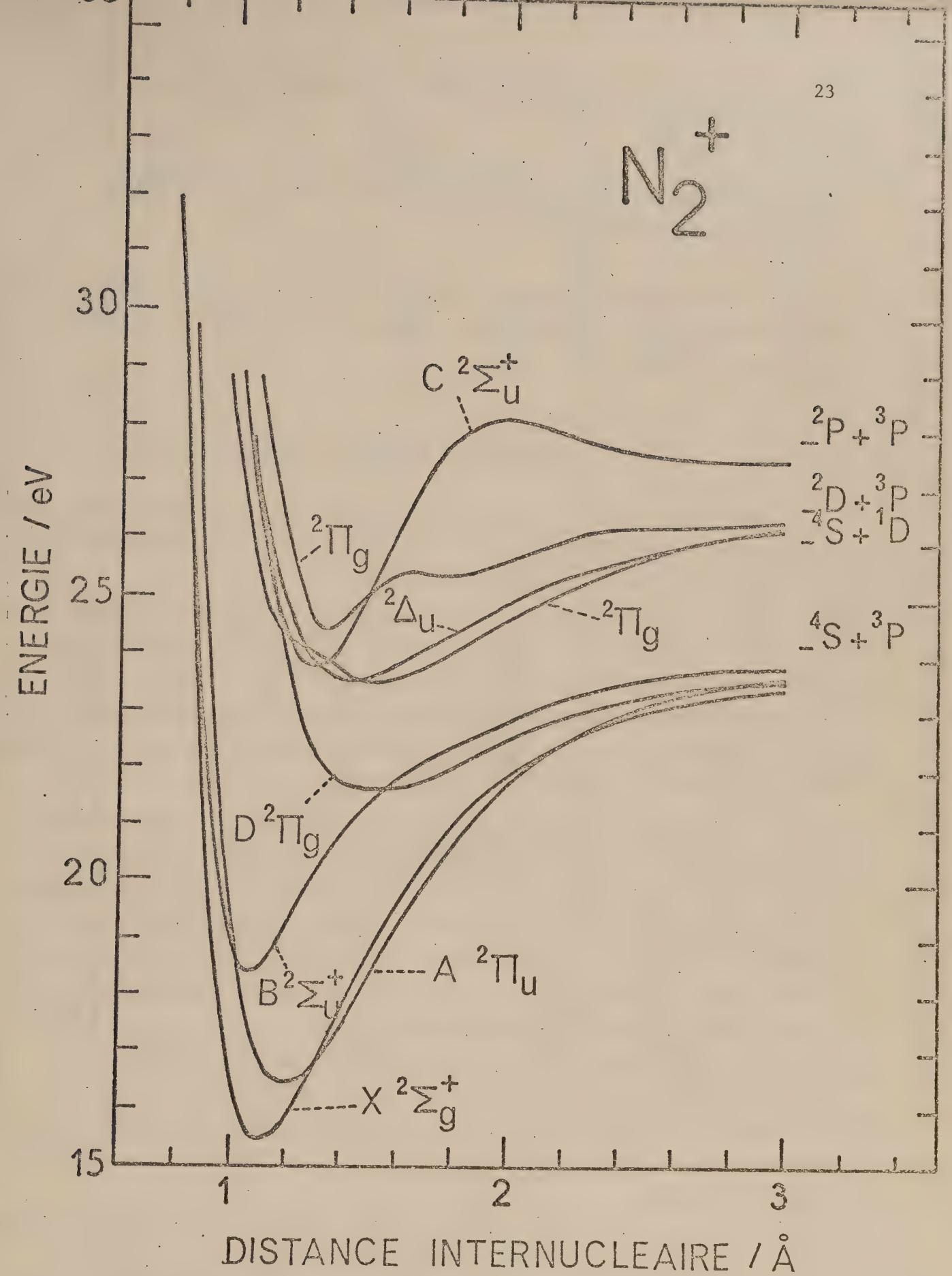


Figure 5: Courbes de potentiel de N_2^+

Ces courbes sont celles calculées par CARTWRIGHT et al. (réf. (19)). Seuls les états doublets sont représentés ici. Les énergies sont comptées à partir de l'état fondamental X, v=0 de N_2.

ces deux états C et B de N_2^+, la formation de l'état B, v = 0 étant exothermique de 5,8 eV environ.

Nous exposerons également nos résultats concernant des émissions non identifiées tout à fait semblables à celles observées dans la région 200-320 nm par Holland et Maier (23) .

3 - 1.1. ATTRIBUTION ET ORIGINE DU SPECTRE OBSERVE :

Les figures 6, 7 et 8 montrent les spectres de N_2^+ consécutifs aux transferts de charge $He^+/^{14}N_2$ et $He^+/^{15}N_2$, obtenus dans les conditions expérimentales indiquées en légende.
Les pics situés dans la région 190-200 nm sont attribués aux séquences $\Delta v = -6$ $\Delta v = -7$, $v' = 3$ et 4 de la transition $C^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ de N_2^+, par analogie avec le spectre obtenu en flowing-afterglow (24) . Le spectre de $^{15}N_2^+$ est environ cinq fois plus intense puisque la compétition émission-prédissocia est plus efficace. Les émissions les plus intenses observées entre 350 et 430 n sont attribuées aux séquences $\Delta v = -1$ à $\Delta v = +2$, $v' \leq 5$ de la transition $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ de N_2^+. Compte tenu de la variation du facteur de réponse k_λ du système de détection dans ces différents domaines de longueurs d'onde, on trouve que l'intensité du 2ème système négatif ($C \rightarrow X$) représente en fait environ 4 fois celle du premier système négatif ($B \rightarrow X$). La figure 7 montre que les bandes du premier système négatif de niveau vibrationnel supérieur élevé (v' = 11 à 19) sont très faibles ou absentes contrairement à ce qu'observent Piper et al. (25) .
Les données exposées par la suite au sujet des émissions très intenses, d'origine inconnue, observées entre 200 et 320 nm, sont pour la plupart les résultats de mesures faites sur le pic le plus intense situé à 241,5 nm. Nous avons, pour plus de commodité, appelé Z l'état supérieur responsable de cette émission.
L'allure du spectre de ces émissions inconnues ne variant pas de façon systématique lorsque les conditions expérimentales changent (la pression en particulier), on peut penser que les autres bandes suivent le même comportement.

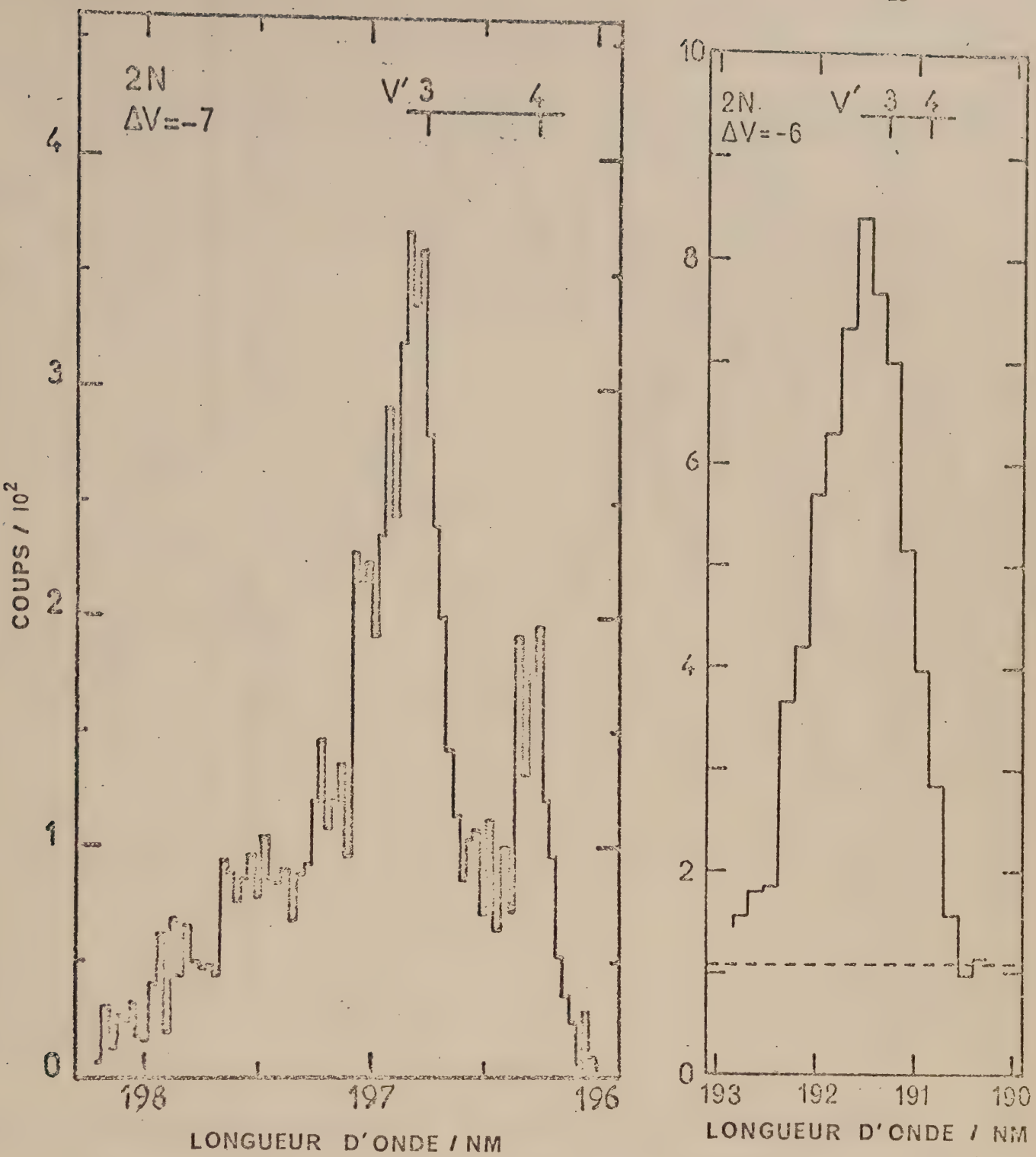


Figure 6: Deuxième système négatif ($C \rightarrow X$) de N_2^+ observé lors du transfert de charge $He^+ / {}^{14}N_2$ (à droite) et $He^+ / {}^{15}N_2$ (à gauche).

Pressions: $N_2 = 3 \times 10^{-4}$ Torr, $He = 2 \times 10^{-2}$ Torr. Courant électronique moyen 10^{-5} A à 95 V. Temps de comptage par lecture: 27s dans chacun des canaux piégé et dépiégé. Résolution spectrale: 0,6 nm. Les pointillés représentent une estimation du fond continu. Il n'est pas tenu compte de la sensibilité relative du système photométrique k_λ .

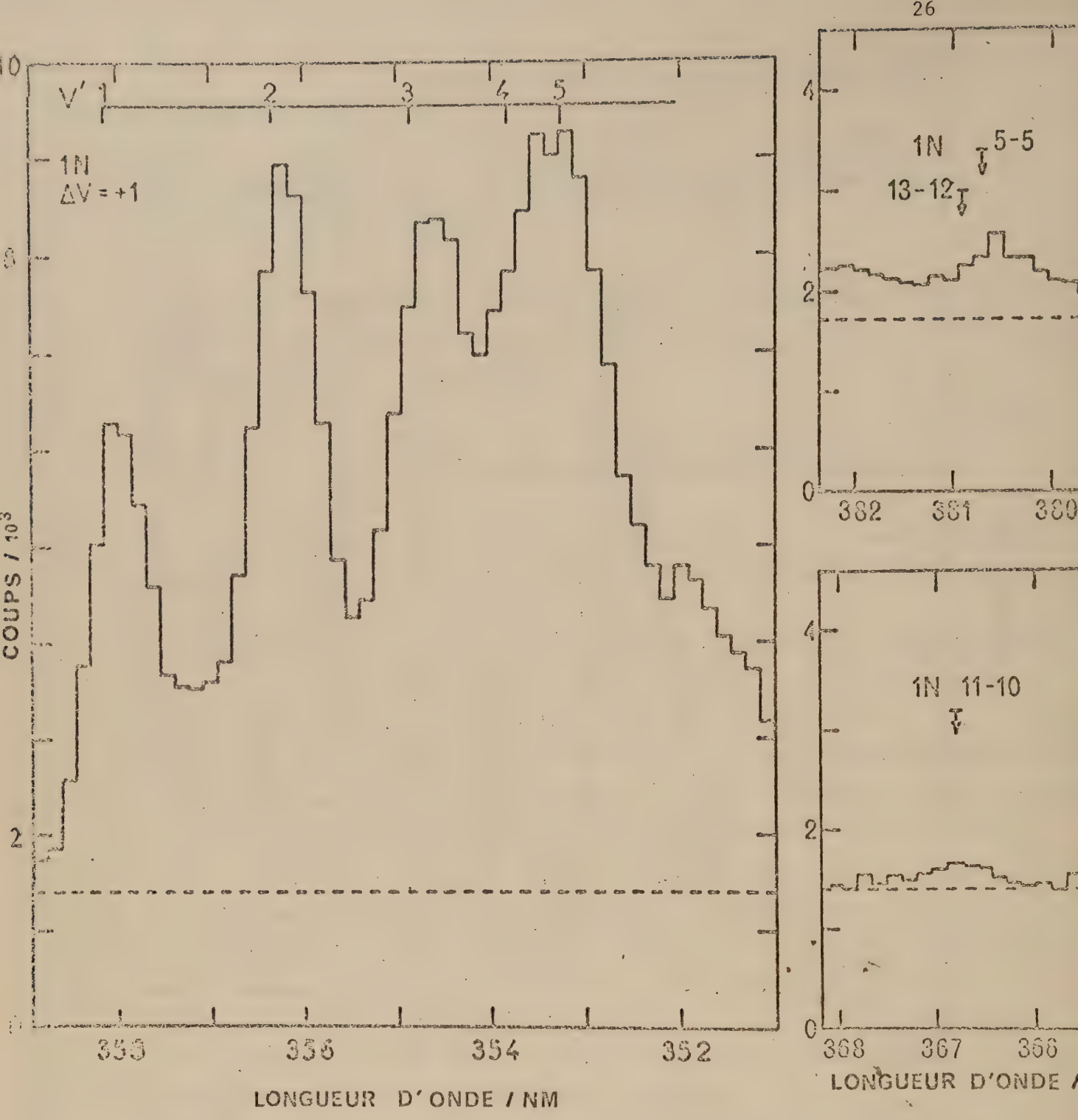


Figure 7: Premier système négatif (B →X) de N_2^+ observé lors du transfert de charge $He^+ / {}^{14}N_2$.

Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour la figure 6.

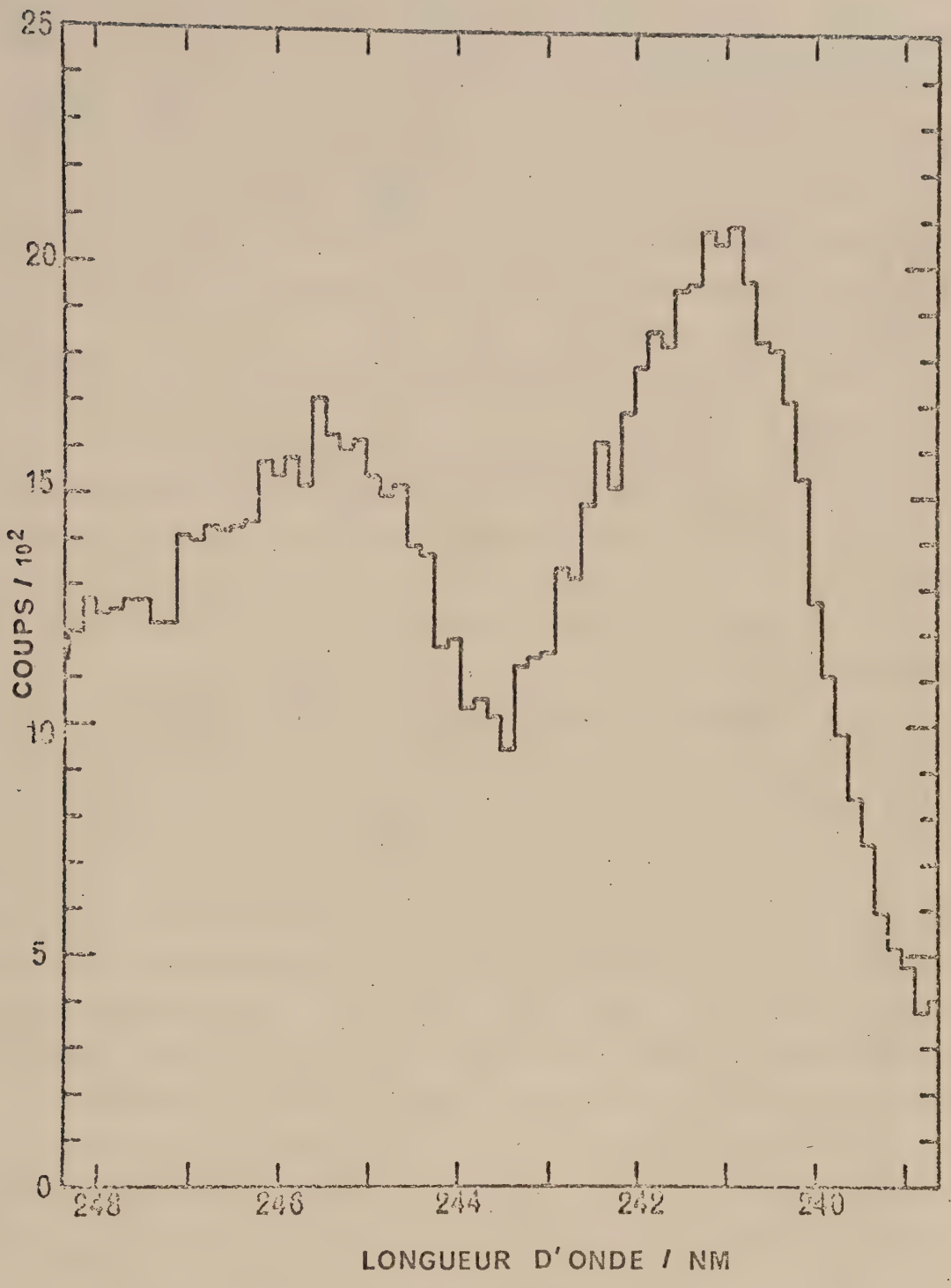


Figure 8: Emissions inconnues (Z) observées lors du transfert de charge $He^+/^{14}N_2$.

Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour les figures 6 et 7.

Les durées de vie des états C et B de N_2^+ sont bien connues : $\tau \leq 9 \times 10^{-8}$ s (16,37) et 6×10^{-8} s (38) respectivement, et sont bien inférieures aux délais et temps d'éjection des ions N_2^+ typiquement utilisés ($d \geq 4 \times 10^{-6}$ s, $t_{éj} \gtrsim 2 \times 10^{-6}$ s d'après la formule (1)).

Nous avons montré que les précurseurs de ces émissions ainsi que des émissions inconnues Z sont bien les ions He^+, en procédant aux vérifications décrites au paragraphe 2-5 :

D'une part , sous impact électronique direct, aucun signal n'est détecté en différence pour les trois états C, B, Z.

D'autre part, la figure 9 représentant les quatre potentiels d'apparition de He^* ($4^3S \rightarrow 2^3P$; 471,3 nm), du deuxième système négatif (192 nm), du premier système négatif (356,4 nm) et de Z (241,5 nm) montre que :

1) Le seuil de la raie d'hélium est à $\pm$ 0,5 eV près, égal au seuil théorique : 23,5 eV (39) .

2) L'énergie d'apparition du signal différence ΔS est exactement la même pour les trois états C, B, et Z, environ 1 eV au dessus de l'énergie d'apparition de la raie de He^*, ce qui donne la valeur (24,5 $\pm$ 0,5) eV ne pouvant pas être distinguée de l'énergie d'ionisation de l'hélium.

3) Ne connaissant pas la durée de vie de l'état Z, et ne sachant donc pas si le dépiégeage peut agir aussi directement sur les N_2^+ formés dans cet état, il faut vérifier que Z n'est pas formé par les métastables d'hélium. On a vu en effet, que s'il l'était , cette contribution serait observée dans le signal différence. On voit sur la figure 9 que ce n'est pas le cas, puisque aucun signal ΔS_Z n'est observé en dessous de 24,6 eV.

4) Le premier système négatif de N_2^+ peut être contaminé aux basses énergies du faisceau d'électrons par le deuxième système positif $C \rightarrow B$ de N_2, dont le seuil est à 18,7 eV, et qui se situe dans la même zone de longueurs d'onde. En effet, sa section efficace d'excitation est très élevée pour des électrons de faible énergie : σ maximum = $11,5 \times 10^{-18}$ cm^2 à 14 eV (40) . Par contre elle est cinq fois moins élevée à 25 eV et 100 fois moins à 100 eV (40 b) . Le problème ne se pose donc pas dans les conditions normales d'étude du transfert de charge. On vérifie d'ailleurs qu'aucune bande de ce système n'est présente dans les spectres des figures 7 et 8.

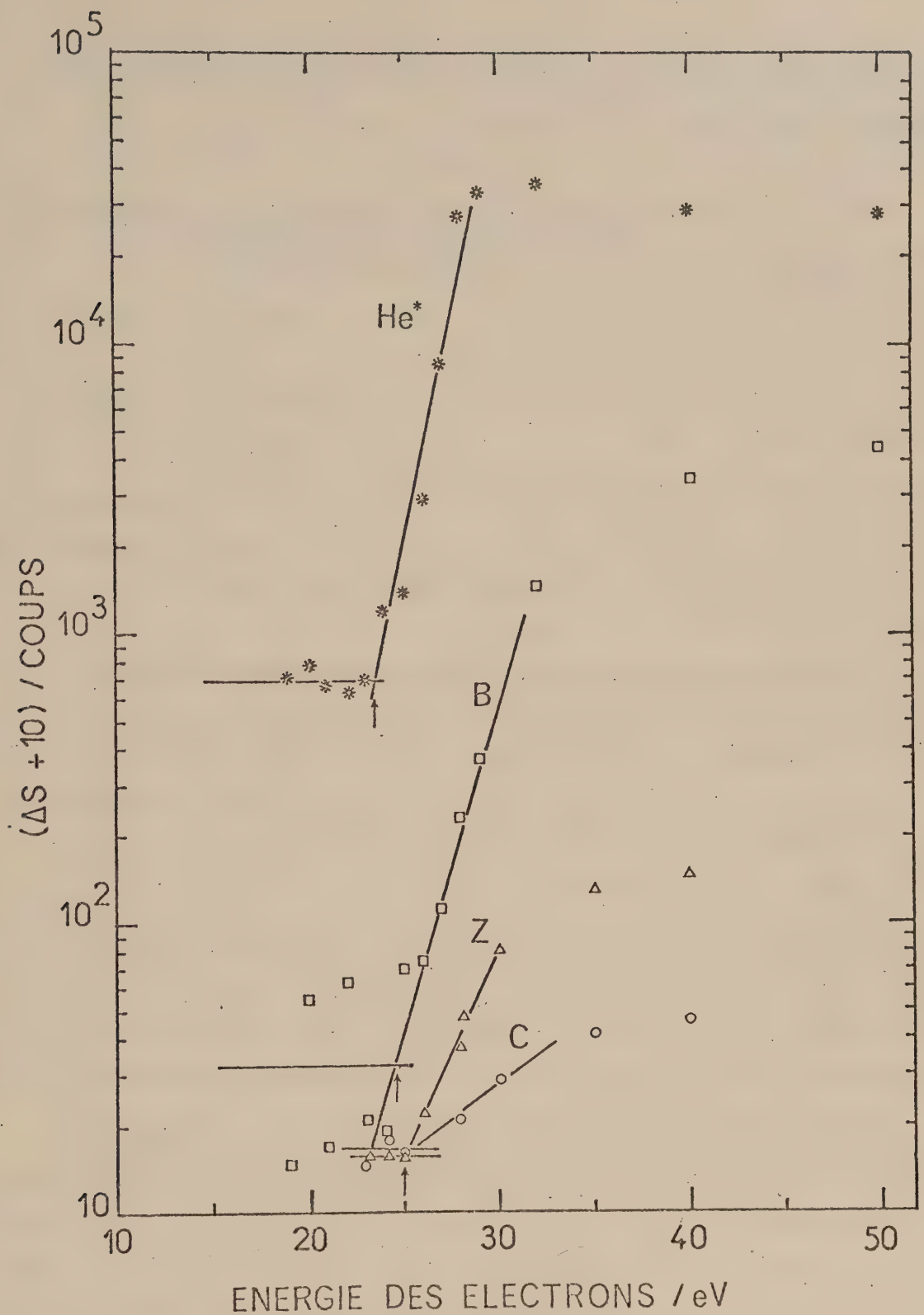


Figure 9: Potentiels d'apparition des signaux ΔS_Z, ΔS_C et ΔS_B. L'échelle des énergies nominales coïncide avec l'échelle des énergies vraies, puisque le seuil expérimental de la raie de référence (He^* à 471,3 nm) est égal au seuil théorique: 23,5 eV.

On conclut donc que toutes les émissions observées proviennent d'ions N_2^+ ayant les ions He^+ pour précurseurs.

3 - 1.2. DISTRIBUTIONS VIBRATIONNELLES ET CONTRIBUTIONS DES DIFFERENTS ETATS AU TRANSFERT DE CHARGE TOTAL

a) Etat C :

Les niveaux vibrationnels v' = 3 et 4 ne peuvent être résolus ici que dans l'isotope $^{15}N_2^+$. Dans ce cas, les résultats de l'analyse de nos spectres sont semblables à ceux obtenus en flowing-afterglow (24) . Les populations vibrationnelles obtenues grâce aux rapports de branchement et aux données concernant la compétition entre l'émission et la prédissociation de Govers et al. (20) sont rappelées dans le tableau 1 .

Tableau 1 : Populations vibrationnelles de l'état C (N_2^+)

	v'	2	3	4	⩾ 5
$^{14}N_2^+$	ém.(u.arb)	⩽ 0,009	0,079	0,0080	0
	exc.	⩽ 0,009	0,84	0,16	0
$^{15}N_2^+$	em.(u. arb)	⩽ 0,009	0,374	0,105	0
	exc.	⩽ 0,009	0,70	0,30	0

La distribution de ces populations est totalement différente d'une distribution Franck-Condon, où les niveaux v' voisins de 7 seraient les plus peuplés. Ne pouvant former énergétiquement que les niveaux inférieurs à v' = 4, le fait que les niveaux v' = 3 et 4 soient les deux plus peuplés est en général interprété en invoquant le critère de résonance. Mais nous avons voulu vérifier si ces observations pouvaient être interprétées au moyen du modèle de Lipeles, comme c'est le cas pour d'autres transferts de charge (2) . Dans ce modèle, l'action de l'ion s'approchant de la

molécule se traduit par une polarisation de cette molécule neutre, d'où une extension de sa distance internucléaire et un accroissement de la distance à l'équilibre. Nous avons refait le calcul des facteurs d'excitation au moyen d'un programme utilisant des courbes de potentiel de Morse, pour des distances internucléaires d'équilibre de l'état fondamental de N_2 différentes jusqu'à 20 °/₀ de la valeur non perturbée. Aucune augmentation sélective de la population des niveaux v' = 3 et 4 de l'état C n'est alors observée (on augmente d'autant les populations des niveaux v' = 0,1,2 qui ne sont pas observés expérimentalement). Il semblerait donc bien que ces deux niveaux sont les seuls observés parce qu'ils sont énergétiquement résonnants.

Si l'on utilise les résultats du tableau 1 pour calculer le rapport $\frac{\sigma_{exc}(C,3)}{\sigma_{exc}(C,4)}$, on constate que le chiffre obtenu: 5,5 dans $^{14}N_2^+$ est voisin de ceux calculés dans la théorie de l'espace des phases : 4 (41 a), 2,7 (41 b). Par contre, cette théorie prévoit aussi que les probabilités de peupler les niveaux $v' \leq 2$ doivent être supérieures. A moins qu'ils ne soient peuplés dans des niveaux rotationnels très élevés et entièrement prédissociés, on conclut donc que la théorie de l'espace des phases n'est pas valable pour $v' \leq 2$.

La contribution totale de l'état C dans le transfert de charge He^+/N_2 est estimée par Govers et al. à moins de 60 °/₀ (20). On a vu par ailleurs que l'état C donne lieu à la formation d'ions N^+ par prédissociation. Une fraction des N_2^+ formés dans l'état C sera donc observée sous forme de N^+ en spectrométrie de masse. Les études faites en spectrométrie d'émission et en spectrométrie de masse sur les effets isotopiques du transfert de charge He^+/N_2 (avec $^{14}N_2$, $^{15}N_2$ et $^{14}N^{15}N$) (20,24) donnent des résultats compatibles avec l'hypothèse qu'à basse pression, tous les ions N^+ proviennent de l'état C. Dans cette hypothèse, la constante de vitesse de formation des N^+ à partir de l'état C est

$$k(N^+,C) = k(N^+,\text{total}) = \frac{N^+}{N^+ + N_2^+} \times k_{tot}$$

où k_{tot} est la constante de vitesse du transfert de charge total. La constante de vitesse de formation des N_2^+ à partir de l'état C est

$$k(N_2^+,C) = k_{tot} - k(N^+, \text{total}) = \frac{N_2^+}{N^+ + N_2^+} \times k_{tot}$$

Le rapport $(N^+,C)/(N_2^+, C)$ étant 9,8 [24] , on a

$$k(^{14}N_2^+C) = \frac{1}{9,8} \times k\,(^{14}N^+,C)$$

et la fraction des N_2^+ donnant lieu à l'émission C→ X est donc

$$\frac{k(^{14}N_2^+,C)}{k(^{14}N_2^+,\text{total})} = \frac{1}{9,8} \times \frac{^{14}N^+}{^{14}N_2^+}$$

Dans cette relation le rapport N^+/N_2^+ correspond aux conditions de basse pression où tous les N^+ viennent de la prédissociation de l'état C. Dans la littérature, on trouve deux valeurs de ce rapport mesuré par spectrométrie R.C.I. :
$0,35 \pm 0,1$ [36] et $1,0 \pm 0,2$ [27] . On en déduit :

$$\frac{k(^{14}N_2^+,C)}{k(^{14}N_2^+,\text{ total})} = (3,6 \pm 0,1) \times 10^{-2} \text{ ou } (10 \pm 2) \times 10^{-2}$$

et $$\frac{k\,(^{14}N^+ + {}^{14}N_2^+,C)}{k \text{ total}} = \frac{k(^{14}N^+,C) + k(^{14}N_2^+,C)}{k \text{ total}} = (29 \pm 6) \times 10^{-2} \text{ ou } (55 \pm 5) \times 10^{-2}$$

Ces valeurs sont compatibles avec les limites supérieures données par Govers : 13 °/₀ pour la fraction des N_2^+ dont on observe l'émission C →X et 60 °/₀ pour la contribution de l'état C au transfert de charge total [20] .

La valeur du rapport N^+/N_2^+ à basse pression joue un grand rôle dans la détermination de ces pourcentages, et est difficile à déterminer. On peut considérer les valeurs 3,6 °/₀ et 29 °/₀ calculées à partir des résultats de Kemper et Bowers [36] comme les limites inférieures de ces contributions.

Notons enfin que pour l'isotope $^{15}N_2^+$, on trouve en utilisant

$$^{15}N^+/^{15}N_2^+ = 0,15 \text{ [36] et } \frac{k(^{15}N^+,C)}{k(^{15}N_2^+,C)} = 1,1 \text{ [24] :}$$

$$\frac{k(^{15}N^+ + {}^{15}N_2^+, C)}{k \text{ total}} \simeq 0,3$$

Cela signifie qu'il n'y aurait pas d'effet isotopique sur la contribution de l'état C au transfert de charge total, ce qui est en accord avec les observations de Govers et al. (24) .

b) Etat B :

L'analyse des séquences $\Delta v = -2, -1$ et $+1$ sur dix spectres différents a montré que les sections efficaces relatives d'émission des niveaux $v' = 0$ à 5 de l'état B restent identiques quelles que soient les conditions expérimentales, de pression en particulier. Le fait que l'on obtienne aussi les mêmes résultats par intégration totale (surface des pics) ou partielle (somme des hauteurs des trois plus grands pas) prouve que l'on a bien tenu compte des recouvrements entre les différentes bandes. Nous avons utilisé les rapports de branchement de Jain et Shani (42a) pour $^{14}N_2^+$ et ceux de Albritton et al. (32) dans le cas de $^{15}N_2^+$ pour calculer ces sections efficaces relatives d'émission ou d'excitation, puisque l'état B n'est pas prédissocié. Elles sont rassemblées dans le tableau 2. On peut remarquer que si la somme des populations des niveaux $v' = 4$ et 5 peut être connue de façon relativement précise, il n'en est pas de même pour les populations individuelles de ces niveaux, qu'il est difficile de résoudre expérimentalement.
On ne constate aucun effet isotopique cette fois, dans la marge d'erreur indiquée. Celle-ci correspond à une déviation standard tenant compte de la reproductibilité.

Tableau 2 : Populations vibrationnelles de l'état B (N_2^+)

v'	0	1	2	3	4	5
$^{14}N_2^+$	0,11 ± 0,01	0,21 ± 0,02	0,20 ± 0,01	0,18 ± 0,02	0,30 ± 0,02 0,14 ± 0,02	0,16 ± 0,0
$^{15}N_2^+$	0,08 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,18 ± 0,01	0,34 ± 0,01 0,17 ± 0,01	0,17 ± 0,0
REF. [25]	(0,11)	(0,21)	0,09	0,26	0,20	0,13
F.F.C. [32]	0,880	0,118	0,002	0	0	0

On a également indiqué dans le tableau 2 les résultats de Piper et al. obtenus en flowing-afterglow à 2,7 Torr (25) .
Comme ils ne donnent pas de valeurs pour v' = 0 et 1, on a supposé que la contribution de v' = 0 à l'émission totale de l'état B était la même que dans notre cas. On constate le bon accord des deux séries, excepté pour v' = 2 plus faible chez ces auteurs. Mais l'analyse des spectres qu'ils ont bien voulu nous envoyer montrent que le rapport v' = 2/v' = 3 est deux fois plus grand que le rapport publié. Dans le cas d'une erreur d'analyse de leur part, on aurait alors un meilleur accord des deux séries.

On note par contre la différence considérable existant entre les populations observées et celles résultant d'une excitation F.C. depuis l'état fondamental de N_2 vers l'état B de N_2^+ (32) . Le critère de résonance ne pouvant évidemment pas être invoqué ici, nous avons examiné si le modèle de Lipelès pouvait rendre compte des populations vibrationnelles observées. Comme pour l'état C, nous avons recalculé les facteurs d'excitation vers l'état B pour des distances internucléaires d'équilibre de l'état fondamental de N_2 différentes jusqu'à 20 °/₀ de la distance initiale. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3. Notons que seule, la variation relative des différents facteurs par rapport à ceux de la transition non perturbée est importante. Les valeurs obtenues ici pour la distance r_e vraie diffèrent en effet légèrement de celles de Albritton et al. (32) , ceci étant dû aux différences entre les programmes et les constantes moléculaires utilisées: ici , programme de Morse; dans (32) : Programme RKR.

Tableau 3 : Variation des populations vibrationnelles de l'état B de N_2^+ avec la distance internucléaire d'équilibre de l'état X de N_2

r_e/nm \ v'	0	1	2	3	4	5
0,1096	0,922	0,077	0,0006	0,00003	0	0
0,1113	0,739	0,242	0,018	0,00009	0	0
0,1166	0,151	0,364	0,327	0,133	0,023	0,0012
0,1219	0,008	0,059	0,178	0,289	0,271	0,147
0,1272	0,0001	0,0019	0,014	0,056	0,142	0,238
0,1325	0	0	0,0002	0,0018	0,0099	0,0374

r_e vrai = 0,1096 nm ; les constantes moléculaires utilisées pour calculer les facteurs de Franck-Condon sont celles de A. LOFTHUS données dans (41 a) .

On constate que les populations calculées évoluent dans le sens des populations observées, et s'en approchent pour une distance r_e supérieure d'environ 10 °/₀ de la distance initiale. Notons cependant que le modèle de calcul utilisé est assez grossier, puisqu'il ne tient pas compte des changements introduits par la polarisation dans la forme de la courbe de potentiel. Ayant vérifié que la contribution éventuelle du niveau v" = 1 de l'état fondamental de N_2 à la population des niveaux de l'état B de N_2^+ n'apporte pas de modification aux résultats précédents, on conclut donc que le modèle de Lipelès peut rendre compte dans ce cas précis des résultats expérimentaux.

Pour évaluer la contribution de l'état B au transfert de charge total, on compare les intensités des bandes de cet état avec celles de l'état C enregistrées dans les mêmes conditions. On mesure :

$$\frac{B(1,2)}{C(3,9 + 4,10)} = 3,1 \pm 0,1 \text{ dans } {}^{14}N_2^+$$

$$\frac{B(1,2)}{C(3,10 + 4,11)} = 0,38 \pm 0,01 \text{ dans } {}^{15}N_2^+$$

Au moyen des rapports de branchement de (42) et (32) et des populations vibrationnelles données dans les tableaux 1 et 2, on calcule :

$$\frac{\sigma_{ém}\ B\ (v' \leq 5)}{\sigma_{ém}\ C} = (22,6 \pm 0,8) \times \frac{k_{191}}{k_{424}} = 0,140 \pm 0,005 \text{ dans } {}^{14}N_2^+$$

$$= (2,70 \pm 0,02) \times \frac{k_{197}}{k_{422}} = 0,029 \pm 0,001 \text{ dans } {}^{15}N_2^+$$

Les barres d'erreur données ne tiennent pas compte du fait que le rapport des sensibilités du système de détection entre la zone de longueurs d'onde d'émission de l'état B et celle de l'état C n'est connu qu'à un facteur 2 près. Si l'on en tient compte, on trouve que les émissions provenant de l'état B ne représentent que 7 à 30 °/₀ dans ${}^{14}N_2^+$ et à 6 °/₀ dans ${}^{15}N_2^+$ des émissions de l'état C. Ceci est en accord avec les résultats de Piper et al. (25) qui donnent 20 à 50 °/₀ dans le cas de ${}^{14}N_2^+$.

Les émissions de C représentant elles-mêmes 3 à 13 °/₀ de tous les $^{14}N_2^+$ (paragraphe 3-1.2.a), les émissions de l'état B ne représentent donc que 0,2 à 4 °/₀ de tous les $^{14}N_2^+$.

Pour calculer la fraction du transfert de charge total représentée par l'état B de N_2^+, il faut tenir compte de la prédissociation de l'état C : comme $\sigma_{ém}$ C = 9,3 °/₀ σ_{exc} C dans $^{14}N_2^+$ et 49 °/₀ dans $^{15}N_2^+$, on trouve

$$\frac{\sigma_{exc}\ B(v' \leqslant 5)}{\sigma_{exc} C} = (1,30 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ dans } {}^{14}N_2^+$$

$$= (1,32 \pm 0,01) \times 10^{-2} \text{ dans } {}^{15}N_2^+$$

Soit B contribuant pour 0,4 à 0,8 °/₀ du transfert de charge total He^+/N_2 si l'on accepte une valeur comprise entre 30 et 60 °/₀ pour la contribution de l'état C. On obtient donc dans $^{14}N_2^+$ et $^{15}N_2^+$:

$$k(B, v' \leqslant 5) = (5 \text{ à } 10) \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}.$$

c) Etat Z :

Les spectres des émissions inconnues ont été enregistrés dans les deux isotopes pour faciliter leur identification par les spectroscopistes spécialisés. Leurs conclusions ne nous sont pas encore connues. En intégrant l'intensité de ces émissions entre 200 et 320 nm tout en tenant compte de la variation progressive de k_λ, on évalue le rapport

$$\frac{Z}{C(\Delta v = -6)} = 6,6 \text{ dans } {}^{14}N_2^+ .$$

Le spectre de l'isotope $^{15}N_2^+$ n'a pas encore été analysé.
Compte tenu des populations vibrationnelles et des rapports de branchement de l'état C (tableau 1 et [20]), on calcule

$$\frac{Z_{ém}(200 \rightarrow 320 \text{ nm})}{C_{ém}} = 3,3,$$

légèrement inférieur à la valeur de 4,5 obtenue par extrapolation aux énergies thermiques des résultats de Holland et Maier [23]. Ceci peut avoir deux

raisons : d'une part, ces auteurs suggèrent que le spectre de Z s'étend jusqu'à 164 nm et peut-être aussi vers les grandes longueurs d'onde, donnant lieu au fond continu que l'on peut observer sous le premier système négatif. D'autre part,il se pose le problème suivant : les émissions Z n'étant pas observées dans les expériences de flowing-afterglow à haute pression (25) , on peut penser que l'état Z y est désactivé par collisions : cela implique une grande durée de vie, et/ou une ou des constantes de désactivation collisionnelle par He et N_2 assez élevées. Il est donc possible que, contrairement au signal C, le signal Z observé ne représente qu'une fraction du signal dû à tous les N_2^+ (Z) présents. Cette question étant discutée au paragraphe 3-1.4, on considère pour l'instant que la valeur donnée ci-dessus $Z_{ém}(200\text{-}320\ nm)/C_{ém} = 3,3$ est une limite inférieure. Dans ce cas, on trouve que les émissions Z représentent (3,3) x (3 à 13 °/₀) ≈ 10 à 43 °/₀ des $^{14}N_2^+$ formés dans le transfert de charge non dissociatif.

Avec la correction de prédissociation de l'état C et en supposant que Z n'est pas prédissocié, on trouve

$$\frac{\sigma_{exc}^{Z}}{\sigma_{exc}^{C}} \geqslant 0,36$$

soit une contribution de Z au transfert de charge total $He^+/^{14}N_2$ comprise entre 11 °/₀ et 22 °/₀ , celle de l'état C étant comprise entre 30 °/₀ et 60 °/₀ :

$$k_Z = (1,2 \text{ à } 2,4) \times 10^{-10}\ cm^3/s.$$

d) Etats autres que C, B et Z :

Si N_2^+ n'était formé que dans ces trois états électroniques, la somme de leur contribution relative devrait être égale à l'unité. Or on a trouvé 10 à 43 °/₀ de N_2^+ dans l'état Z, 3 à 13 °/₀ dans l'état C, et moins de 1 °/₀ dans l'état B. Il manque donc au minimum 34 °/₀ qui peuvent être des N_2^+ formés dans des états émettant en dehors des limites de notre domaine spectral : en dessous de 200 nm ou au delà de 450 nm, ou encore ayant des durées de vie trop longues pour pouvoir être observés ici. Il se peut aussi que l'on sous-estime les émissions

provenant de l'état Z (voir 3-1.4).

3 - 1.3. EFFETS DE PRESSIONS ET MECANISMES DE PRODUCTION DES DIFFERENTS ETATS

a) Etat C :

La formation de N_2^+ dans l'état C v' = 3 et 4 étant quasi-résonnante énergétiquement, on peut considérer que son mode de population est en accord avec le modèle du saut d'électron. Notons que cette formation exige à la fois l'arrachement d'un électron de la molécule neutre N_2 et l'excitation d'un deuxième électron :

$$N_2\ (X) \ : (1\sigma_g)^2\ (1\sigma_u)^2\ (2\sigma_g)^2\ (2\sigma_u)^2\ (1\pi_u)^4\ (3\sigma_g)^2$$

$$N_2^+\ (C) : (1\sigma_g)^2\ (1\sigma_u)^2\ (2\sigma_g)^2\ (2\sigma_u)^2\ (1\pi_u)^3\ (3\sigma_g)^1\ (1\pi_g)^1$$

On peut considérer que la désactivation collisionnelle n'agit pas sur les N_2^+ formés dans l'état C du fait de sa durée de vie courte ($\lesssim 10^{-8}$s [16,37]) : en effet, même si l'on suppose une section efficace de désactivation très grande, l'intensité de l'émission de cet état sera indépendante de la pression dans le domaine utilisé : $2 \times 10^{-3} \leq P_{He} \leq 6 \times 10^{-2}$ Torr, $3 \times 10^{-4} \leq P_{N_2} \leq 3 \times 10^{-2}$ Torr. Les bandes du deuxième système négatif pourront donc servir de référence dans des mesures de la variation du premier système négatif et de Z en fonction des pressions.

b) Etat B :

La formation de l'état B dans les niveaux v' = 0 à v' = 5 est exothermique de ΔE = 5,836 à 4,45 eV [32] . La question se pose donc de savoir comment se distribue cette énergie excédentaire.
Si l'on imagine un mécanisme d'excitation en une seule étape, on doit donc retrouver ces quelques eV sous forme d'énergie cinétique des produits. Dans le cas He^+/N_2, cela pourrait se traduire par un élargissement par effet Doppler des raies d'émission du premier système négatif. On peut évaluer cet élargissement de la façon suivante: Les équations de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie s'écrivent, dans le système du centre de masse :

$$m_{N_2^+} v_{N_2^+} = m_{He} v_{He}$$

$$E(N_2^+) + E(He) = \Delta E + E_o$$

où $E(N_2^+)$ et $E(He)$ sont les énergies cinétiques de N_2^+ et He, et E_o l'énergie cinétique initiale des particules N_2 et He^+ dans le système du centre de masse. Les particules étant à l'équilibre thermique, $E_o \approx 0{,}04$ eV est très faible devant l'exothermicité ΔE de la réaction de formation de l'état B : $\Delta E = 5{,}836$ eV pour $v' = 0$.

On peut donc écrire $E(N_2^+) + E(He) \approx \Delta E$.

On obtient alors : $E(N_2^+) \approx \frac{1}{8} \Delta E$ et $E(He) \approx \frac{7}{8} \Delta E$, c'est à dire au maximum : $E(N_2^+) \approx \frac{1}{8} \times 5{,}84 \approx 0{,}73$ eV, environ 25 fois l'énergie thermique.

La vitesse correspondante est, dans le système du centre de masse :

$$v_{N_2^+} = \left(\frac{2E}{m}\right)^{1/2} \approx 0{,}23 \times 10^6 \text{ cm/s}$$, environ 5 fois la vitesse thermique. La valeur de la vitesse $v_{N_2^+}$ dans le système du laboratoire est presque identique puisque la vitesse du centre de masse est faible

$$v_{C.M.} = \frac{v_{He^+} m_{He^+} + v_{N_2} m_{N_2}}{m_{He^+} + m_{N_2}} \approx v_{N_2}, \text{ vitesse thermique}$$

De façon générale, la longueur d'onde observée est liée à la longueur d'onde vraie par la relation :

$$\lambda(\theta) = \lambda_o \frac{1 + \frac{v}{c} \cos\theta}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

où θ est l'angle entre la ligne d'observation et la direction du mouvement de la source émettrice, v le module de la vitesse du mouvement relatif de la scurce et c la vitesse de la lumière. Les particules contribuant à donner la largeur maximum à la raie d'émission sont celles pour qui l'angle θ vaut 0 ou π radians. La largeur de la raie est donc :

$$\Delta\lambda = \lambda(0) - \lambda(\pi) = \lambda_o \frac{2v}{c} \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2} \approx \frac{2v}{c} \lambda_o$$

Dans le cas du deuxième système négatif de N_2^+, la largeur serait donc voisine de 6×10^{-3} nm, 6 fois la largeur "thermique". Cet élargissement Doppler n'a pas encore été observé, faute d'une résolution suffisante.

Ce mécanisme n'est donc pas à éliminer.

Cependant, on peut également penser à un mécanisme en deux étapes, dont la première serait le peuplement d'un état quasi-résonnant et la deuxième soit la radiation, soit la désactivation collisionnelle de cet état vers l'état B, enfin, la radiation de celui-ci vers le fondamental. Le fait que le rapport

$$\frac{\sigma_{ém}\ C(192\ nm)}{\sigma_{ém}\ B(356,4\ nm)}$$

n'augmente pas dans le domaine

$$10^{-4} \leqslant P_{N_2} \leqslant 8 \times 10^{-4}\ \text{Torr}$$

$$10^{-4} \leqslant P_{He} \leqslant 6 \times 10^{-2}\ \text{Torr}$$

comme l'indique la figure 10, montre que l'état B n'est pas peuplé par un phénomène impliquant des collisions secondaires, et exclut donc l'hypothèse de peuplement de B par désactivation collisionnelle d'un état supérieur de N_2^+, ainsi qu'une éventuelle formation par $He_2^+ + N_2$. L'idée d'une cascade radiative était d'autant plus tentante que le domaine des émissions Z (200 à 320 nm) correspond à une énergie de 6 à 4 eV et l'on pensait donc à Z comme étant l'état quasi-résonnant peuplé dans la première étape. Cela impliquerait que la dépendance du signal ΔS_Z en fonction de la pression soit la même que celle de l'état B.
Le fait que le rapport

$$\frac{\sigma_{ém}\ C(192\ nm)}{\sigma_{ém}\ Z\ (214,5\ nm)}$$

croît de 25 °/₀ quand la pression d'hélium croît de 10^{-3} à 6×10^{-2} Torr (voir figure 10) , alors que le rapport $\sigma_{ém}$ C(192 nm)/ $\sigma_{ém}$ B (356,4 nm) reste constant, prouve que l'état Z ne peut être à l'origine de l'état B. Il se peut cependant qu'une cascade radiative soit à l'origine de l'état B, l'état supérieur pouvant donner lieu à des émissions cachées dans le fond continu entre 200 et 300 nm.

c) Etat Z :

Nous ne pouvons détecter les émissions inconnues que jusque vers 200 nm, alors que Holland et Maier (23) suggèrent qu'elles sont présentes

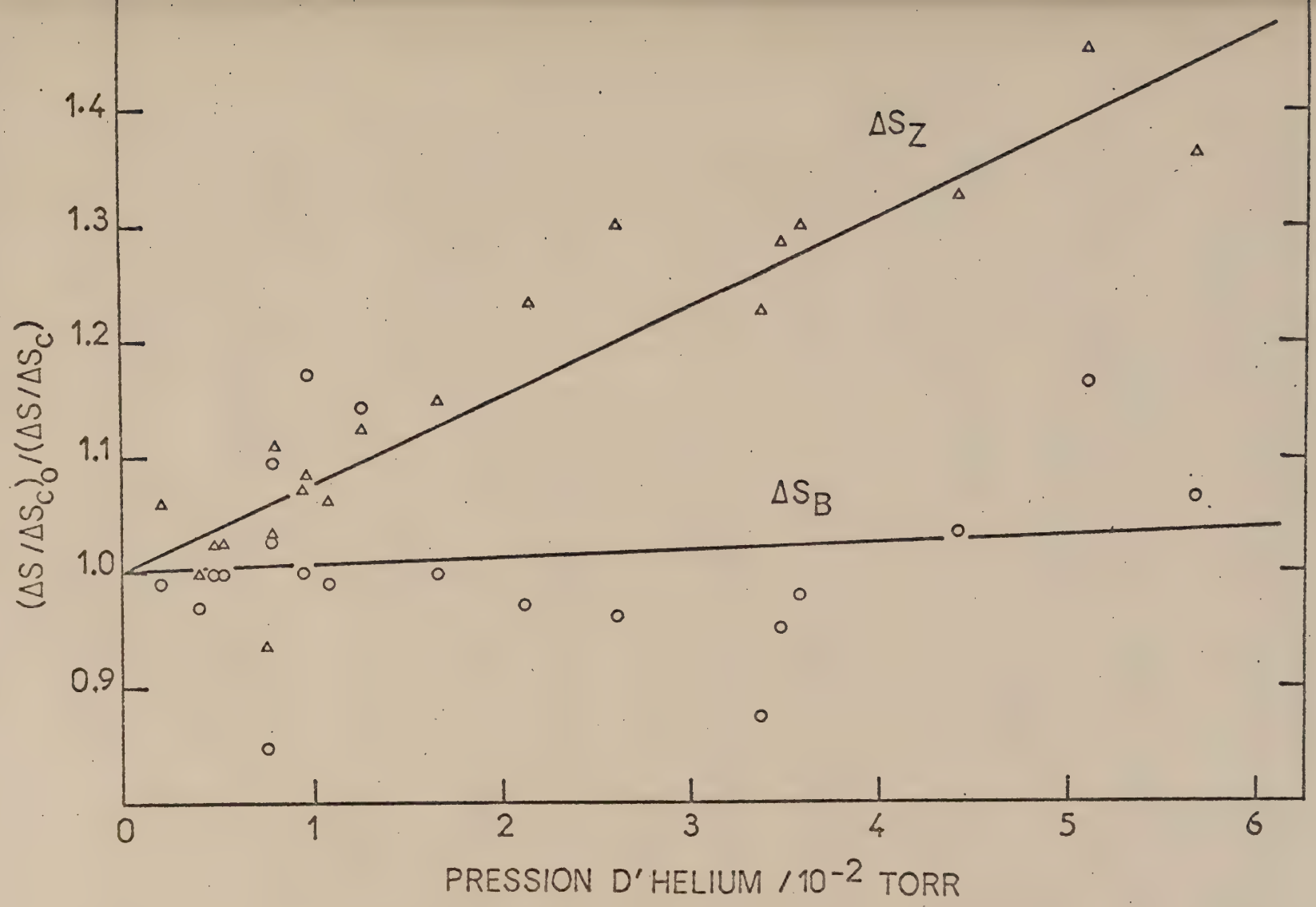


Figure 10: Variation expérimentale des rapports $(\Delta S_Z/\Delta S_C)_{He \to 0}/(\Delta S_Z/\Delta S_C)$ et $(\Delta S_B/\Delta S_C)_{He \to 0}/(\Delta S_B/\Delta S_C)$ en fonction de la pression d'hélium.

La pression d'azote est fixée à 4×10^{-4} Torr. Les droites de moindres carrés ont pour équation:

$Y_B = 1 + (0,7 \pm 1,4)\ P_{He}$

$Y_Z = 1 + (7,8 \pm 0,6)\ P_{He}$

où les pressions d'hélium sont exprimées en Torr, $\Delta S_C = \Delta S(190nm)$, $\Delta S_Z = \Delta S(241,5nm)$, $\Delta S_B = \Delta S(356,4nm)$

jusqu'à 164 nm. Dans l'hypothèse où un seul état supérieur est responsable de ces émissions, on peut obtenir, en considérant le fait que l'énergie disponible dans le transfert de charge est au maximum de 24,6 eV, une valeur limite supérieure de la position en énergie des niveaux inférieurs de ces émissions :

$$E_{max} = 24,6 \text{ eV} - 7,6 \text{ eV} (\equiv 164 \text{ nm}) = 17 \text{ eV}.$$

Seuls les états $A^2 \Pi_u$ et $X^2 \Sigma_g^+$ ont des niveaux vibrationnels inférieurs à 17 eV (voir figure 5), et sont donc susceptibles d'être les états inférieurs des transitions observées.

En supposant que l'on ait affaire à une transition permise, les règles de sélection $g \leftrightarrow u$, $+ \leftrightarrow -$, $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$, et $\Delta S = 0$ (43) permettent d'identifier Z à l'un des états suivants : $^2\Sigma_u^+$, $^2\Pi_u$ ou $^2\Sigma_g^+$, $^2\Sigma_g^-$, $^2\Pi_g$, $^2\Delta_g$.

D'autre part, on peut calculer que l'état supérieur Z doit posséder des niveaux vibrationnels au moins vers : E_{min} = 15,6 eV (potentiel d'apparition de $X\ ^2\Sigma_g^+$) + 7,6 eV = 23,2 eV. On voit sur la figure 5 que deux états sont possibles : l'état $^2\Pi_g$, dont le seuil se situe vers 23,6 eV (figure 5), et l'état $D^2\Pi_g$, dont les hauts niveaux vibrationnels seraient peuplés.

Si le spectre des émissions $D^2\Pi_g \rightarrow A^2\Pi_u$ à partir des bas niveaux vibrationnels de l'état D a déjà été observé (25), il ne l'a jamais été à partir des hauts niveaux vibrationnels.

L'existence d'états de N_2^+ de longue durée de vie étant depuis longtemps mise en évidence (voir par exemple (4,16,19,27,34,36,44) dont l'un pourrait se situer vers 22 eV (44c), il nous a paru intéressant d'essayer d'évaluer la durée de vie de cet état Z.

3 - 1.4. EFFETS DE PRESSIONS : MESURE DE τ_Z

Une approche simplifiée du problème est la suivante : de façon générale, la probabilité totale de désactivation d'un état est la somme des probabilités de désactivation par radiation et par collisions :

$$A_{tot} = A_{rad} + A_{coll}$$

Dans le cas d'un régime stationnaire, c'est à dire lorsqu'il apparaît autant

d'espèces qu'il en disparaît, le fait d'augmenter la pression entraîne une diminution de la section efficace apparente d'émission, mais l'intensité observée normalisée à la pression reste constante :

$$(I/p) = \frac{1}{A_{tot}}$$

Si la limite du rapport (I/p) quand p tend vers 0 représente la section efficace d'émission vraie, on a

$$\frac{(I/p)\ p \to 0}{(I/p)\ p} = \frac{A_{rad} + A_{coll}}{A_{rad}} = 1 + \frac{A_{coll}}{A_{rad}}$$

que l'on peut encore écrire :

$$\frac{(I/p)\ p \to 0}{(I/p)} = 1 + k\tau N \qquad (4)$$

où k est la constante de vitesse de désactivation collisionnelle, N le nombre de particules par cm^3, τ la durée de vie naturelle (en absence de collision) de l'état.

Dans notre cas, deux gaz sont présents et l'on doit tenir compte de la désactivation possible par chacun d'entre eux :

Par conséquent : $$\frac{(I/p)p \to 0}{(I/p)} = 1 + k_A (A)\tau + k_B (B)\ \tau \qquad (5)$$

Les intensités du signal ΔS_z n'ont pas été normalisées à la pression, mais à l'intensité des bandes du deuxième système négatif, dont on sait qu'elle ne varie pas avec la pression. On a donc étudié le rapport :

$$\frac{(\Delta S_Z / \Delta S_C)\ P \to 0}{(\Delta S_Z / \Delta S_C)_P} = \frac{(C/Z)}{(C/Z)_0}$$

Expérimentalement, on doit garder la pression d'un gaz fixe, A par exemple, pendant que l'autre varie : on mesure donc

$$\frac{(C/Z)}{(C/Z)_{[B]\to 0}} = \frac{1 + k_A (A)\tau + k_B (B)\tau}{1 + k_A (A)\ \tau}$$

$$= 1 + \frac{k_B (B)\tau}{1 + k_A (A)\ \tau}$$

$$= 1 + k_B (B)\ \tau_A$$

où τ_A est la durée de vie apparente quand (A) est fixe, et $(B) \to 0$.

$$\tau_A = \frac{\tau}{1 + k_A (A)\tau} \qquad (6)$$

Ces courbes doivent être des droites, de pente $k_B \tau_A$.
De même quand la pression partielle du gaz A varie, celle de B restant fixe, on doit obtenir des droites de pente $k_A \tau_B$. Des itérations successives au moyen de la formule (6) permettent alors d'obtenir les produits $k_A\tau$ et $k_B \tau$.

Les courbes expérimentales $(C/Z)/(C/Z)_{He \to 0}$ en fonction de (He) et $(C/Z)/(C/Z)_{N_2 \to 0}$ en fonction de (N_2) sont représentées sur les figures 10 et 11. La pente des droites de moindres carrés auxquelles on peut les assimiler sont :

$$k_{He}\ \tau_{N_2} = (7,8 + 0,6)\ \text{Torr}^{-1}$$

$$k_{N_2}\ \tau_{He} = (174 \pm 93)\text{Torr}^{-1}$$

Pour évaluer la durée de vie τ, il faut connaître les constantes de vitesse k_{He} et k_{N_2}. Si l'on en croit Cartwright qui s'inspire de Speier et Comes [46], il est probable que les constantes de vitesse de désactivation collisionnelle de deux états "semblables" (comme CO (A) et N_2^+ (B,A)) sont voisines. Les constantes de désactivation de l'état B de N_2^+ par He et par N_2 mesurées par Tellinghuisen et al. [45] sont :

$$k_{He}\ (B) < 3 \times 10^{-11}\ \text{cm}^3/\text{s}$$

et $k_{N_2}\ (B) = 5 \times 10^{-10}\ \text{cm}^3/\text{s}$.

On obtient, avec ces valeurs, une valeur approchée de la durée de vie

$$\tau \approx \tau_{N_2} \approx \tau_{He} > 8 \times 10^{-6}\ \text{s}$$
$$\text{ou} = 10,8 \times 10^{-6}\ \text{s}$$

La valeur obtenue étant élevée, il se pose alors le problème suivant :

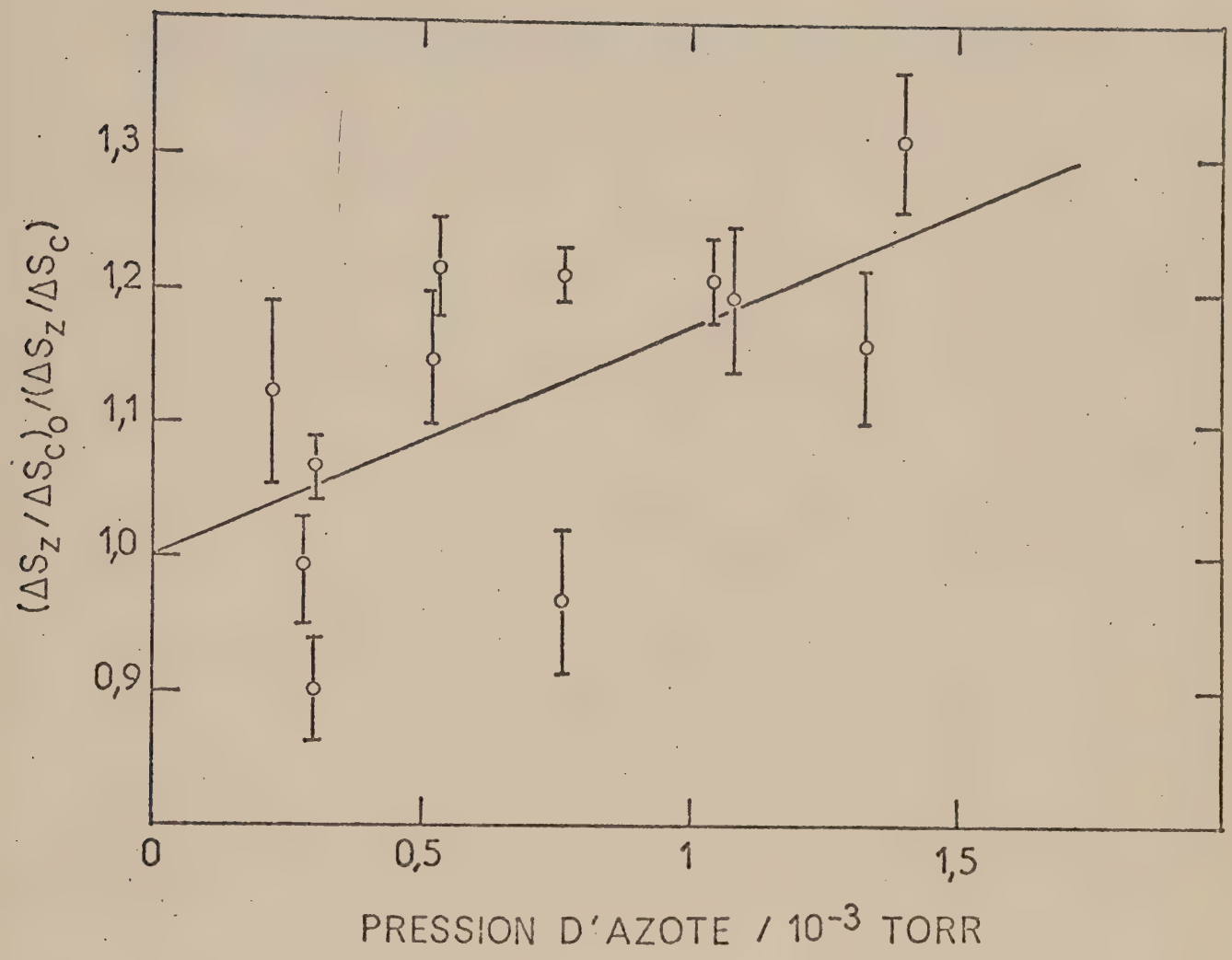


Figure 11: Variation expérimentale du rapport $(\Delta S_Z / \Delta S_C)_{N_2} \rightarrow 0 / (\Delta S_Z / \Delta S_C)$ en fonction de la pression d'azote.

La pression d'hélium est fixée à $6{,}9 \times 10^{-3}$ Torr. La droite de moindres carrés a pour équation

$$Y_Z = 1 + (174 \pm 93) \times P_{N_2}$$

où la pression d'azote est exprimée en Torr.

Il se peut que le fait d'augmenter la pression ne change plus seulement la fraction des $N_2^+(Z)$ qui se désactivent par radiation, mais aussi la fraction de ces $N_2^+(Z)$ qui disparaissent pendant le temps d'observation : en d'autres termes, et contrairement à ce qu'il se passe pour l'état C, le signal ΔS_Z observé peut comporter une contribution des espèces formées avant le temps d'observation alors que des espèces formées pendant le temps d'observation peuvent émettre plus tard.
L'analyse cinétique détaillée dans l'annexe 1 donne la forme des rapports $(C/Z)/(C/Z)_{N_2 \to 0}$ et $(C/Z)/(C/Z)_{He \to 0}$:

$$\frac{(C/Z)}{(C/Z)_{N_2 \to 0}} = \frac{\tau_Z (k_Z - k[N_2])}{1 + k_{He}[He]} \times \frac{A}{B}$$

$$\frac{(C/Z)}{(C/Z)_{He \to 0}} = \frac{\tau_Z (k_Z - k[N_2])}{1 + k_{N_2}[N_2]} \times \frac{C}{B}$$

$$A = 1 - \left(\frac{1}{k_Z^{He}}\right)^2 \times \frac{\left[\exp(-k_Z^{He}\frac{Te}{2}) - 1\right]\left[\exp(-k_Z^{He} t_1) - \exp(-k_Z^{He} t_2)\right]}{\frac{Te}{2}(t_1 - t_2)}$$

$$B = 1 - \left(\frac{k[N_2]}{k_Z}\right)^2 \times \frac{\left[\exp(-k_Z \frac{Te}{2}) - 1\right]\left[\exp(-k_Z t_1) - \exp(-k_Z t_2)\right]}{\left[\exp(-k[N_2]\frac{Te}{2}) - 1\right]\left[\exp(-k[N_2] t_1) - \exp(-k[N_2] t_2)\right]}$$

$$C = 1 - \left(\frac{k[N_2]}{k_Z^{N_2}}\right)^2 \times \frac{\left[\exp(-k_Z^{N_2}\frac{Te}{2}) - 1\right]\left[\exp(-k_Z^{N_2} t_1) - \exp(-k_Z^{N_2} t_2)\right]}{\left[\exp(-k[N_2]\frac{Te}{2}) - 1\right]\left[\exp(-k[N_2] t_1) - \exp(-k[N_2] t_2)\right]}$$

On voit que la forme des courbes dépend de k_{He}, k_{N_2}, et de τ_Z, et qu'il n'est donc pas possible d'en faire une analyse simple, que l'on puisse comparer aux courbes expérimentales. Nous avons tracé une série de courbes théoriques correspondant à $10^{-7}s \leqslant \tau_Z \leqslant 10^{-4}s$; $0,1k_L \leqslant (k_{He}$ et $k_{N_2}) \leqslant 10\ k_L$, k_L étant la constante de vitesse de Langevin :

$$k_L^{He} = 4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$$
$$k_L^{N_2} = 8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s} \qquad (45)$$

Ceci nous paraissait raisonnable dans la mesure où pour l'état B, on a

$$k_{He}(B) < 0{,}1\ k_L^{He}$$

et

$$k_{N_2}(B) < k_L^{N_2}$$

Pour $\left(\frac{C}{Z}\right) / \left(\frac{C}{Z}\right)_{He \to 0} = f((He))$, on obtient toujours des droites dans le domaine de pression d'hélium utilisé, quelles que soient les constantes k_{N_2}, k_{He}, la durée de vie τ_Z et la pression d'azote choisie (voisine de celle utilisée expérimentalement) (voir exemple sur la figure 12).

Le tableau 4 compare la pente des droites obtenues à P_{N_2} expérimentale $= 4 \times 10^{-4}$ Torr avec le produit $k_{He}\ \tau_Z$ utilisé dans les calculs. On voit que l'on ne peut assimiler la pente de la droite au produit $k_{He}\ \tau_Z$ que dans le cas d'une durée de vie τ_Z relativement courte.

Pour $\left(\frac{C}{Z}\right) / \left(\frac{C}{Z}\right)_{N_2 \to 0} = f((N_2))$,

on obtient des courbes qui peuvent être croissantes ou décroissantes (fig.13) selon la durée de vie et la constante k_{N_2} choisies. Le tableau 5 compare les pentes des droites auxquelles on a assimilé la première partie de ces courbes avec le produit $k_{N_2}\ \tau_Z$. On obtient le même résultat qu'auparavant, à savoir que l'on ne peut comparer la pente de la droite à laquelle on a assimilé la courbe expérimentale à $k_{N_2}\ \tau_Z$ que dans le cas de courtes durées de vie.

On voit donc qu'il est très difficile d'évaluer k_{He}, k_{N_2} et τ_Z à partir des courbes expérimentales, et même les produits $k_{He}\ \tau_Z$ ou $k_{N_2}\ \tau_Z$.

Si l'on suppose que les constantes de désactivation collisionnelle de l'état Z sont du même ordre de grandeur que celles de l'état B ($k_{He} \approx \frac{k_L}{10}$, $k_{N_2} \approx k_L$), on arrive à la seule conclusion compatible

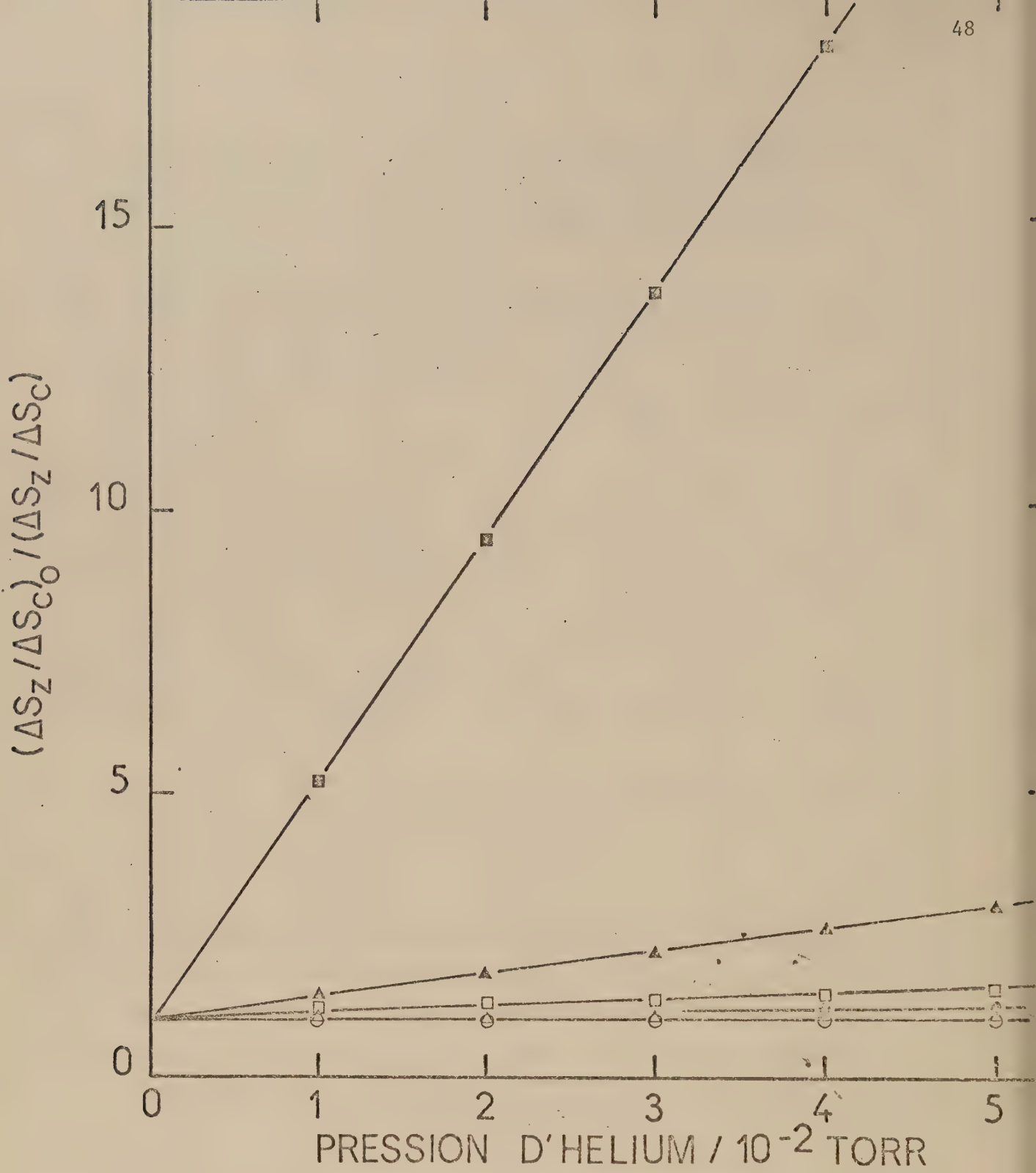


Figure 12 : Variation théorique du rapport $(\Delta S_Z/\Delta S_C)_{He \to 0} / (\Delta S_Z/\Delta S_C)$ en fonction de la pression d'hélium

La pression d'azote est fixée à 4×10^{-4} Torr, et la constante de vitesse de désactivation par l'azote k_{N_2} à k_L.
Les symboles pleins représentent une durée de vie $\tau_Z = 3 \times 10^{-6}$ s et les symboles vides $\tau_Z = 10^{-7}$ s.
Les ronds représentent une constante de vitesse de désactivation par l'hélium $k_{He} = 0,1\ k_L$, les triangles $k_{He} = k_L$ et les carrés $k_{He} = 10\ k_L$.

Tableau 4 : Comparaison des pentes des droites $\left(\frac{C}{Z}\right) / \left(\frac{C}{Z}\right)_{He \to 0}$ = f([He]) avec les produits $k_{He}\,\tau_Z$ (en Torr^{-1})

les calculs ont été faits pour la pression d'azote expérimentale : 4×10^{-4} Torr. La pente de la droite expérimentale (voir fig.10) est 7,8 Torr^{-1}.

τ_Z/s	k_{He}	k_{N_2}	$k_{He}\tau_Z$	pente	τ_Z/s	k_{He}	k_{N_2}	$k_{He}\tau_Z$	pente
10^{-7}	$0,1k_L$	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	0,13	0,14	$3,16\times10^{-7}$	$0,1k_L$	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	0,41	0,42
	k_L	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	1,3	1,3		k_L	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	4,11	4,12
	$10k_L$	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	13	13		$10k_L$	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	41,1	41,2 41,2 40
10^{-6}	$0,1k_L$	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	1,3	1,32 1,32 1,2	$3,16_6$ $\times10^{-6}$	$0,1k_L$	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	4,11	4 3,98 3,14
	k_L	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	13	13,18 13,06 11,96		k_L	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	41,1	41,92 40,76 31,86
	$10k_L$	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	130	131,9 130,66 119,5		$10k_L$	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	410,8	422,4 410,6 319,6
10^{-5}	$0,1k_L$	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	13	9,02 8,64 5,92	$3,16$ $\times10^{-5}$	$0,1k_L$	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	41,1	12,42 11,94 7,76
	k_L	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	130	106,48 100,72 63,24		k_L	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	410,8	170,66 158,94 87,76
	$10k_L$	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	1300	1111,8 1048,4 644,4		$10k_L$	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	4108	1841,2 1705,2 907
10^{-4}	$0,1k_L$	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	130	13,96 13,32 8,54		$10k_L$	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	13000	2226 2048 1030
	k_L	$0,1k_L$ k_L $10k_L$	1300	203,4 188,4 99,04					

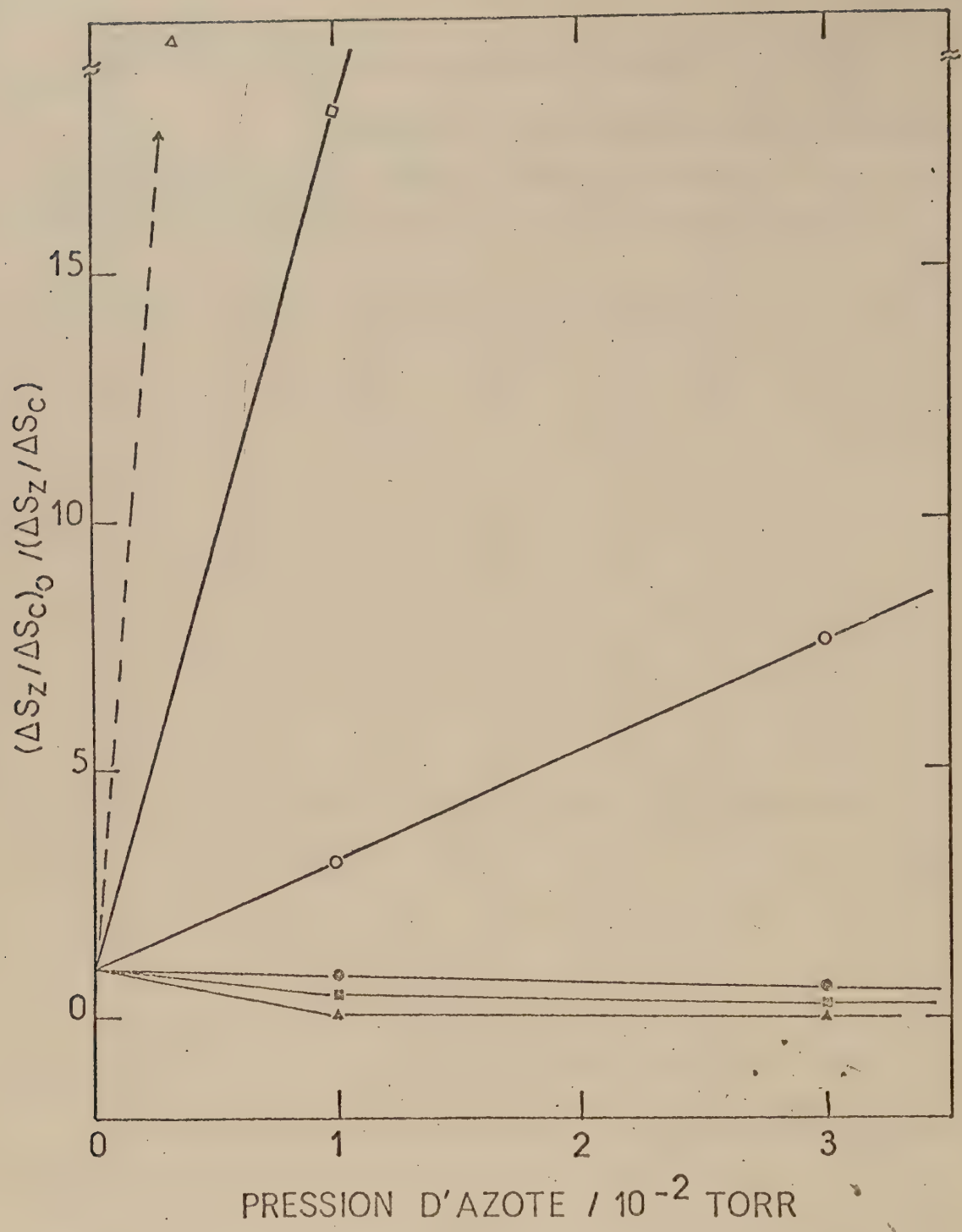


Figure 13: Variation théorique du rapport $(\Delta S_Z / \Delta S_C)_{N_2 \to 0} / (\Delta S_Z / \Delta S_C)$ en fonction de la pression d'azote.

La pression d'hélium est fixée à $6{,}9 \times 10^{-3}$ Torr. Les symboles vides représentent une constante de vitesse de désactivation collisionnelle par l'azote $k_{N_2} = 10\ k_L$ et les symboles pleins une constante de vitesse $k_{N_2} = k_L$. La courbe calculée lorsque $k_{N_2} = 0{,}1\ k_L$ est confondue avec la courbe passant par les triangles pleins représentative d'une durée de vie $\tau_Z = 10^{-4}$s. Les carrés représentent $\tau_Z = 10^{-5}$s et les ronds $\tau_Z = 10^{-6}$s.

Le premier point de la courbe $k_{N_2} = 10\ k_L$ et $\tau_Z = 10^{-4}$s est situé en dehors des limites de l'épure.

Tableau 5 : Comparaison des "pentes" à l'origine des courbes $\left(\frac{C}{Z}\right) / \left(\frac{C}{Z}\right)_{N_2 \to 0} = f([N_2])$ avec les produits $k_{N_2}\ \tau_Z$ (en Torr $^{-1}$).

τ_Z	k_{N_2}	$k_{N_2}\tau_Z$	pente
10^{-6} s	$0,1k_L$	2,576	< 0
	k_L	25,76	< 0
	$10k_L$	257,6	220
10^{-5} s	$0,1k_L$	25,76	< 0
	k_L	257,6	< 0
	$10k_L$	2576	1720
10^{-4} s	$0,1k_L$	257,6	< 0
	k_L	2576	< 0
	$10k_L$	25760	3320

Les calculs ont été faits pour la pression d'hélium expérimentale : $6,9 \times 10^{-3}$ Torr. La pente de la droite expérimentale (fig.11) est 174 Torr^{-1}.

avec les deux courbes expérimentales : $3 \times 10^{-6}\text{s} \leqslant \tau_Z \leqslant 3\times10^{-5}$s. Cette durée de vie est suffisamment longue pour expliquer l'absence d'émissions Z constatée dans les expériences de flowing-afterglow (25). Dans le cas où les constantes de désactivation collisionnelle de l'état Z seraient plus grandesque celles de l'état B, la durée de vie serait légèrement plus courte.

Si l'on connaissait correctement τ_Z, k_{N_2} et k_{He}, on pourrait déduire une valeur exacte du rapport α / β des fractions du transfert de charge conduisant à la formation des états C et Z. Une première

correction à la valeur donnée au paragraphe 3-1.2.c consiste à tenir compte de la désactivation collisionnelle de l'état Z. En effet, si l'on suppose que le comportement du spectre entier est identique à celui de la bande à 241,5 nm, on lit sur la figure 10 que l'on sous-estime la contribution de l'état Z d'un facteur 1,05 à la pression où le spectre a été enregistré.

On a donc en fait :

$$\frac{Z_{ém}\ (200 \rightarrow 320\ nm)}{C_{ém}} \approx 3,5$$

On doit aussi tenir compte du facteur de correction dû au fait que le signal ΔS_Z observé n'est pas représentatif des $N_2^+(Z)$ se désactivant pendant le temps d'observation à cause de leur longue durée de vie. Il est donné par la limite du rapport $\frac{C}{Z}$ quand $He \rightarrow 0$, par exemple. Pour les constantes de vitesse de désactivation collisionnelle $k_{He} \approx \frac{k_L}{10}$ et $k_{N_2} \approx k_L$, on trouve que l'on sous-estime toujours les $N_2^+(Z)$ présents lorsque τ_Z est supérieur à 3×10^{-6} s : d'un facteur 1,2 quand $\tau_Z = 10^{-5}$ s et d'un facteur 2,4 quand $\tau_Z \approx 3 \times 10^{-5}$ s.

Pour $\tau_Z = 10^{-5}$ s, on aurait donc $\frac{Z_{ém}}{C_{ém}} \approx 4,2$ et Z représenterait 12 à 55 °/₀ du transfert de charge non dissociatif.

Pour $\tau_Z = 3 \times 10^{-5}$ s, on aurait $\frac{Z_{ém}}{C_{ém}} = 8,4$ et Z représenterait 25 à 109 °/₀ du transfert de charge non dissociatif. On voit dans ce dernier cas que, si l'on accepte la valeur supérieure de 13 °/₀ de Govers et al. (20) pour la contribution de l'état C, on obtient une contribution de Z supérieure à 100°/₀ . On peut donc donner une limite supérieure à la durée de vie de l'état Z : $\tau_Z < 3 \times 10^{-5}$ s.

3 - 1.5. CONCLUSION

Afin d'essayer de répondre aux questions posées au paragraphe 1-3., on a montré que dans le cas du transfert de charge He^+/N_2, l'état C, dont la formation dans les niveaux v' = 3 et 4 est quasi-résonnante , est

l'état le plus peuplé de ceux que l'on observe. L'état Z, dont on situe des niveaux entre 23,2 et 24,6 eV est environ 3 fois moins peuplé que l'état C ; enfin l'état B, de formation très exothermique, ne contribue que pour 1 °/₀ à peine du transfert de charge total. Toutes ces observations vont dans le sens de la vérification du critère de résonance de Massey.

Si l'on interprète facilement le mécanisme de formation des états C et Z dans le cadre du modèle de saut d'électron, il n'en est pas de même pour la formation de l'état B, pour lequel on ne sait pas ce que devient l'exothermicité. On a néanmoins prouvé la validité du modèle de Lipeles en ce qui concerne la distribution vibrationnelle observée pour cet état.

Quant à la règle éventuelle de conservation de spin lors du transfert de charge, elle est ici satisfaite pour la formation des états B et C :

$$He^+ (1^2S) + N_2 (X\ ^1\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow He(1^1S) + N_2^{+*} (^2\Sigma_u^+).$$

Il est souhaitable, pour mieux comprendre ce transfert de charge, que les émissions inconnues soient identifiées par les spectroscopistes, à qui l'on peut aussi suggérer des mesures à grande résolution d'élargissement Doppler des bandes d'émission du premier système négatif. Il serait également important de mieux connaître la limite du rapport N^+/N_2^+ à basse pression, ce qui permettrait de déterminer de façon plus précise la contribution de l'état C.

Enfin, les résultats d'un calcul de distorsion de la molécule N_2 à l'approche d'un ion He^+ seraient également très intéressants.

3 - 2. SYSTÈME HÉLIUM-EAU :

On trouve trois séries de valeurs pour la constante de vitesse du transfert de charge He^+/H_2O :

$k = (4,4 \pm 0,6) \times 10^{-10} cm^3/s$ (47) , $k = (4,5 \pm 1,7) \times 10^{-10} cm^3/s$ (48) et $k = (5,6 \pm 0,5) \times 10^{-10}\ cm^3/s$ (49) .

La distribution des produits obtenue en R.C.I. par Kim et Huntress (47) est :

OH^+ : 83 °/₀ H_2O : 17 °/₀ et H^+ : <1 °/₀,

distribution très différente de celle obtenue sous impact électronique (50) ou photonique (51,52) (voir tableau 10).

En nous aidant du diagramme de corrélation établi par Appell et Durup (53) , nous avons, pour tenter d'expliquer ces différences dans le cadre du modèle de saut d'électron, proposé deux étapes primaires possibles pour ce transfert de charge He^+/eau.

3 - 2.1. VOIES ACCESSIBLES ET IDENTIFICATION DU SPECTRE :

Les voies accessibles énergétiquement sont indiquées dans le tableau 6, ainsi que l'exothermicité ΔE correspondante et les systèmes d'émission pouvant en résulter.

La figure 14 montre le spectre obtenu dans le transfert de charge He^+/H_2O . On y reconnaît essentiellement les bandes du système d'émission $A^3\Pi_i \rightarrow X^3\Sigma^-$ de OH^+ et OD^+, et faiblement la bande (0-0) du système $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ de OH (et peut-être de OD), les longueurs d'onde et les déplacements isotopiques étant en accord avec ceux publiés dans la référence (61) . Ni la transition $\tilde{A}\ ^2A_1 \rightarrow \tilde{X}\ ^2B_1$, ni la transition $\tilde{B}\ ^2B_2 \rightarrow \tilde{A}\ ^2A_1$ encore jamais observée (58) de l'ion moléculaire H_2O^+ (D_2O^+) n'est décelée ici.

Tableau 6 : Voies énergétiquement accessibles dans le transfert de charge He^+/eau.

Produits	ΔE/eV	réf. pour ΔE	système d'émission
H_2O^+ $\tilde{X}\ ^2B_1$	11,968 ± 0,006	(54)	état fondamental
D_2O^+	11,951 ± 0,006	(54)	-
H_2O^+ $\tilde{A}\ ^2A_1$	10,9 ; 10,81	(55) ; (56)	$\tilde{A}\ ^2A_1 \rightarrow \tilde{X}\ ^2B_1$ (57)
D_2O^+	10,9 ; 10,78	(55) ; (56)	350-680 nm
H_2O^+ $\tilde{B}\ ^2B_2$	7,37 ; 7,57	(55) ; (56)	$\tilde{B}\ ^2B_2 \rightarrow \tilde{A}\ ^2A_1$? (58)
D_2O^+	7,33	(55)	320-440 nm ?
$OH^+(X^3\Sigma^-) + H(1^2S)$	6,54 ± 0,03	(59)	état fondamental
$OD^+ + D$	6,41 ± 0,03	(59)	-
$OH^+(^1\Delta) + H(1^2S)$	4,3 ± 0,1	(59,60)	$^1\Delta$ métastable
$OD^+ + D$	4,2 ± 0,1	(59,60)	-
$OH^+(A^3\Pi) + H(1^2S)$	3,07 ± 0,03	(59,61)	$A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$
$OD^+ + D$	2,92 ± 0,03	(59,61)	320 - 435 nm (61)
$OH^+(b^1\Sigma^+) + H(1^2S)$	2,94 ± 0,03	(59,61)	$^1\Sigma^+$ métastable
$OD^+ + D$	2,81 ± 0,03	(59,61)	-
$OH(X^2\Pi) + H^+$	5,90 ± 0,05	(33,43,59,61,63)	état fondamental
$OD + D^+$	5,79 ± 0,05	(33,43,59,61,63)	-
$OH(A^2\Sigma^+) + H^+$	1,88 ± 0,05	(33,43,59,61, 63,64)	$A^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$
$OD + D^+$	1,75 ± 0,05	(33,43,59,61, 63,64)	244 - 347 nm
$O(^3P) + H(1^2S) + H^+$	1,51 ± 0,05	(33,43,59,61, 63,64)	état fondamental
$O + D + D^+$	1,34 ± 0,05	(33,43,59,61, 63,64)	-

Les valeurs de ΔE sont données pour v = 0 ; elles sont basées sur la valeur du potentiel d'ionisation de He = 24,588 eV (33) et sur les potentiels d'apparition adiabatiques des références données dans la

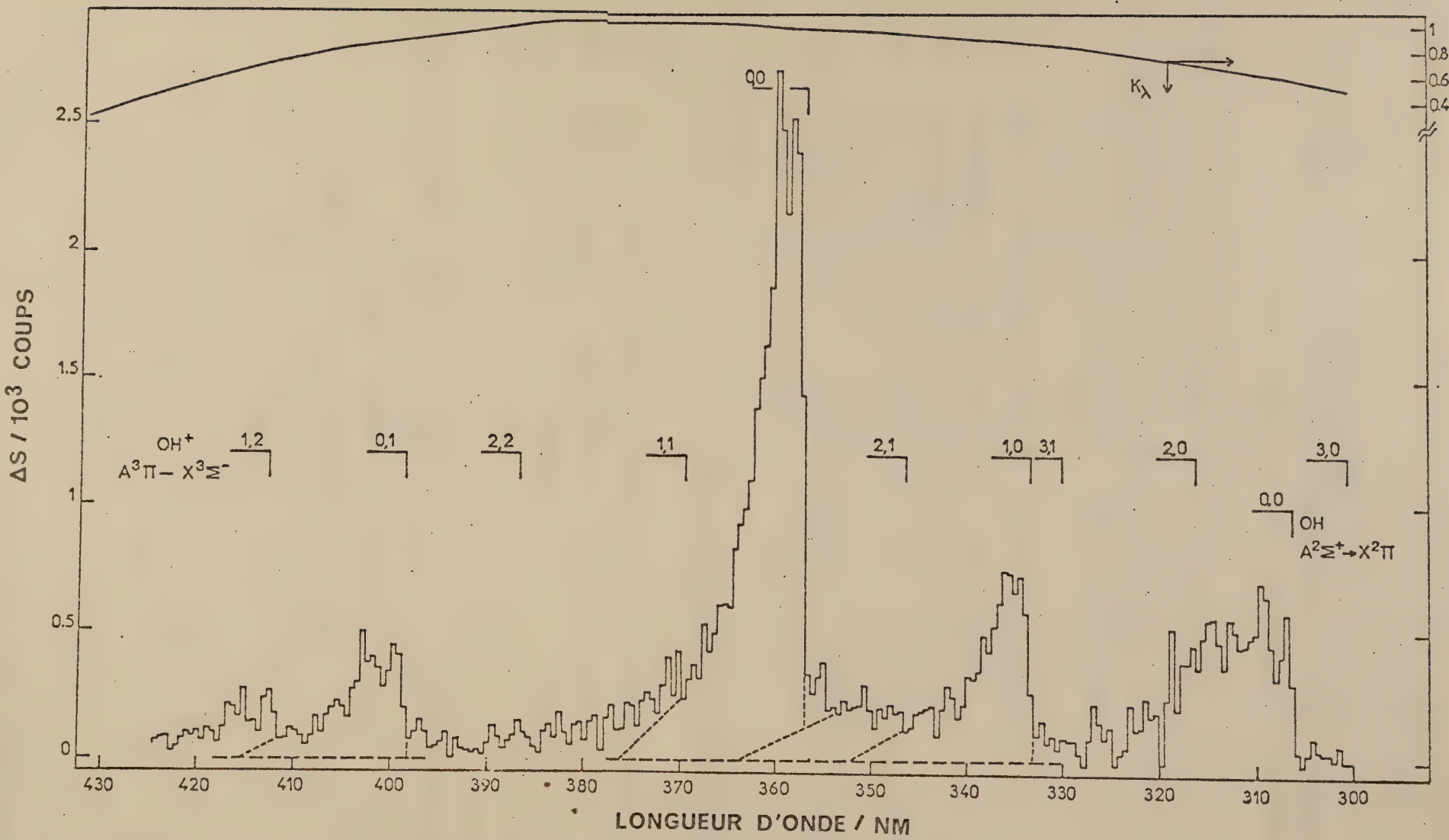


Figure 14: Spectre d'émission consécutif au transfert de charge He^+/H_2O

Pressions partielles: He = 8×10^{-3} Torr ; H_2O = 4×10^{-4} Torr

Courant électronique moyen: 5×10^{-6} A à 95 eV. Temps de comptage par lecture: 20s dans chacun des canaux A et B. Résolution spectrale: 0,6 nm. Le spectre n'est pas corrigé pour la variation de k_λ représentée dans la partie supérieure de la figure.

Nous avons ici encore vérifié que les émissions observées avaient bien les ions He^+ pour précurseurs. En effet, le potentiel d'apparition de la bande (0-0) du système A→X de OH^+ (OD^+) à 356,6 nm (354,9), se situe à (24,5 ± 0,5) eV, la référence utilisée étant la raie He^* : $5^3S \rightarrow 2^3P$ (421,1 nm) dont le seuil expérimental à (24.0 ± 0,5) eV coïncidait avec le seuil théorique : 23,97 eV (39) . Aucun signal n'étant observé en différence sous impact électronique, on conclut que les émissions observées ont bien les ions He^+ pour précurseurs.

3 - 2.2. VARIATION DU MOMENT ELECTRONIQUE DE TRANSITION R_e :

La structure rotationnelle du système de bandes $A^3\Pi_i \rightarrow X^3\Sigma^-$ de OH^+ (OD^+) est beaucoup trop complexe pour pouvoir être résolue dans nos expériences. On peut cependant obtenir des valeurs assez précises des intensités relatives des bandes (0,0) et (0,1) dans les deux isotopes, en estimant le recouvrement des différentes bandes comme l'indiquent les pointillés sur la figure 14. On obtient ainsi :

$$\frac{I\ (0,0)}{I\ (0,1)} = \begin{matrix} 4,7 \pm 0,5 & OH^+ \\ 3,0 \pm 0,3 & OD^+ \end{matrix} \qquad (7)$$

$$\frac{I\ (1,0)}{I\ (1,2)} = \begin{matrix} 2,2 \pm 0,5 & OH^+ \\ 2,6 \pm 0,3 & OD^+ \end{matrix} \qquad (8)$$

Les barres d'erreurs tiennent compte de la reproductibilité expérimentale et de l'erreur possible sur l'évaluation du recouvrement.

On a vu au paragraphe 2-7 que le rapport théorique des intensités de deux bandes vibrationnelles ayant le même niveau supérieur v' est égal au rapport des rapports de branchement : on tire en effet de la relation (3) , la relation

$$\frac{I(v'v'')}{I(v'w'')} = \frac{b_{v'v''}}{b_{v'w''}} \qquad (9)$$

Dans l'approximation r-centroïd (15), on a

$$b_{v'v''} = \frac{q_{v'v''}\,\nu^3_{v'v''}\,R_e^2(\bar{r}_{v'v''})}{\sum_{v''} q_{v'v''}\,\nu^3_{v'v''}\,R_e^2(\bar{r}_{v'v''})} \qquad (10)$$

ou $$b_{v'v''} = \frac{q_{v'v''}\,\nu^3_{v'v''}}{\sum_{v''} q_{v'v''}\,\nu^3_{v'v''}} \quad \text{Si } R_e \text{ est constant pour tout } \bar{r}_{v'v''}. \qquad (11)$$

En comparant les valeurs des intensités relatives expérimentales (relations 7 et 8) et celles que l'on peut calculer au moyen des relations 9 et 10 (11), on obtiendra donc des informations sur les moments électroniques de transition R_e et sur les durées de vie relatives des niveaux vibrationnels : pour un niveau v' ne se désactivant que par radiation, on a :

$$\tau_{v'} = K/\Sigma_{v''}\, q_{v'v''}\,\nu^3_{v'v''}\,R_e^2\,(\bar{r}_{v'v''}) \qquad (12)$$

Nous avons calculé les facteurs de Franck-Condon q et les r-centroïds $\bar{r}$ au moyen d'un programme de Morse (62) et des constantes moléculaires déperturbées de la référence (61) .
Le même calcul fait avec des constantes préliminaires non déperturbées (65) donne des résultats semblables, en accord avec le fait que la perturbation de l'état $A^3\Pi$ par l'état $b^1\Sigma^+$ doit être faible (61) .

Les facteurs de F.C. et les r-centroïds obtenus sont donnés dans le tableau 7, ainsi que les rapports de branchement correspondants calculés pour R_e constant par la relation (11).

On peut constater que les rapports théoriques ainsi obtenus :

$$\frac{I(0,0)}{I(0,1)} = \frac{b_{00}}{b_{01}} = \begin{matrix} 3,0 & OH^+ \\ 2,0 & OD^+ \end{matrix} \qquad (13)$$

$$\frac{I(1,0)}{I(1,2)} = \frac{b_{10}}{b_{12}} = \begin{matrix} 1,3 & OH^+ \\ 1,4 & OD^+ \end{matrix} \qquad (14)$$

différent de près de 40 °/₀ des rapports expérimentaux.
Cette différence peut être due soit à une modification des facteurs de Franck-Condon si des niveaux de nombre quantique rotationnel élevé sont impliqués dans la transition $A^3\Pi \rightarrow X\,^3\Sigma^-$ observée de OH^+ et OD^+, soit (et)

Tableau 7 : Rapports de branchement de la transition $A \rightarrow X$ de OH^+/OD^+

a) OH^+

v' \ v''	0	1	2	3	4	5
0	357,8 0,1097 0,631 0,719 *0,83*	400,1 0,1246 0,297 0,242 *0,16*	450,6 0,1377 0,065 0,037 *0,01*	511,5 0,1534 0,007 0,003 –	586,0 0,1703 0,000 – –	678,6 0,1977 0,000 – –
1	334,2 0,0997 0,266 0,409 *0,63*	370,4 0,1140 0,158 0,178 *0,19*	413,8 0,1291 0,374 0,303 *0,17*	464,6 0,1418 0,170 0,097 *0,01*	525,2 0,1573 0,030 0,012 –	598,4 0,1744 0,003 0,001 –
2	315,1 0,0902 0,078 0,156 *0,30*	347,4 0,1048 0,279 0,423 *0,60*	384,9 0,455 0,002 0,002 –	428,4 0,1340 0,281 0,227 *0,09*	479,5 0,1463 0,272 0,157 –	539,8 0,1615 0,079 0,032 –

b) OD^+

v' \ v''	0	1	2	3	4	5
0	355,9 0,1091 0,539 0,615 *0,72*	385,9 0,1200 0,342 0,306 *0,25*	419,9 0,1300 0,101 0,070 *0,04*	458,5 0,1409 0,017 0,009 –	502,7 0,1527 0,002 0,001 –	553,6 0,1668 0,000 – –
1	338,2 0,1018 0,305 0,434 *0,63*	365,2 0,1122 0,649 0,074 *0,08*	395,5 0,1233 0,339 0,302 *0,22*	429,6 0,1331 0,222 0,154 *0,06*	468,1 0,1438 0,060 0,032 –	512,0 0,1556 0,008 0,003 –
2	315,1 0,0948 0,111 0,196 *0,34*	347,4 0,1054 0,247 0,352 *0,48*	384,9 0,1170 0,011 0,012 *0,01*	428,4 0,1271 0,181 0,163 *0,10*	479,5 0,1364 0,292 0,205 *0,07*	539,7 0,1470 0,130 0,071 –

Pour chaque bande (v',v''), la première entrée donne l'énergie de la transition en nm, la seconde le r-centroïd $\bar{r}$/nm, la troisième le facteur de Franck-Condon q, la quatrième le rapport de branchement b calculé pour R_e^2 constant, et la dernière (valeurs en italiques) le rapport de branchement calculé pour une décroissance linéaire de R_e^2 (équation (18)).

à une variation du moment électronique de transition R_e en fonction du r-centroïd $\bar{r}_{v'v''}$.

La variation des facteurs de Franck-Condon avec le nombre quantique rotationnel J' [66,67] a été établie dans de nombreux cas (voir références citées dans [67]), et en particulier dans le cas de OH ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) [68,69,70] .
Pour évaluer l'influence de J' sur les facteurs de F.C. de la transition $A \rightarrow X$ de OH^+, nous les avons recalculé en ajoutant une barrière rotationnelle à la courbe de Morse. Les résultats obtenus pour les rapports b_{00}/b_{01} et b_{10}/b_{12} dans OH^+ sont donnés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Variation des rapports $\frac{b_{00}}{b_{01}}$ et $\frac{b_{10}}{b_{12}}$ de $A \rightarrow X$ de OH^+ avec le nombre quantique rotationnel J'.

J'	b_{00}	b_{01}	b_{00}/b_{01}	b_{10}	b_{12}	b_{10}/b_{12}
0	0,72	0,24	3,0	0,41	0,30	1,4
2	0,72	0,24	3,0	0,41	0,30	1,4
5	0,71	0,25	2,8	0,42	0,30	1,4
9	0,70	0,26	2,7	0,43	0,30	1,4
14	0,67	0,28	2,4	0,45	0,30	1,5
18	0,63	0,30	2,1	0,49	0,30	1,6
20	0,61	0,32	1,9	?	?	?

Nous avons fait varier J' jusqu'à J' = 20 pour v' = 0 et J' = 18 pour v' = 1 de $A^3\Pi_i$ dans OH^+, valeurs au delà desquelles le programme utilisé ne permet plus de calculer les rapports b_{00}/b_{01} et b_{10}/b_{12}. Ces valeurs sont

voisines des J' correspondant aux niveaux les plus proches de la limite de dissociation de l'état $A^3\Pi_i$: $J' \approx 26$ pour $v' = 1$. Elles sont également représentatives des J' pouvant contribuer au spectre observé dans les présentes expériences, dont on peut évaluer une valeur limite supérieure de la façon suivante : lors de la collision du transfert de charge, le moment angulaire total doit être conservé. Initialement, il est égal au moment angulaire associé au mouvement relatif des deux particules He^+/H_2O, le moment angulaire de rotation de la molécule H_2O pouvant être négligé à température ambiante; le moment angulaire total vaut donc en première approximation :

$\mu \times v \times b$ où μ est la masse réduite des deux particules, v leur vitesse relative, b le paramètre d'impact de la collision. Dans l'hypothèse où le moment angulaire du mouvement relatif des produits est faible, le moment initial se retrouve, après la collision, sous forme du moment angulaire de rotation du fragment OH^+. On a donc :

$$\sqrt{J(J+1)}\,\hbar \leqslant \mu v b \quad \text{ou} \quad J \leqslant \frac{\mu v b}{\hbar}$$

Pour déterminer J, il faut connaître la valeur du paramètre d'impact en dessous de laquelle la collision conduit à la production d'ions OH^+ : on estime la valeur supérieure de ce paramètre, b_{max}, en écrivant :

$\sigma = \pi b^2_{max}$, où la section efficace $\sigma = \frac{k}{v}$, k étant la constante de vitesse du transfert de charge total.

A 300°K, avec $k = 0{,}5 \times 10^{-9}$ cm^3/s, $v(He^+/H_2O) = 1{,}40 \times 10^5$ cm/s, on calcule $b_{max} = 3{,}38 \times 10^{-8}$ cm. On obtient donc $J \leqslant 25$.

Cette valeur est très supérieure au J maximum correspondant à une distribution Boltzmanienne, donné par

$$J_{max}(\text{thermique}) = 0{,}5896 \sqrt{\frac{T}{B}} - \frac{1}{2} \qquad (43)$$

soit J_{max}(th) voisin de 2 à 300 °K pour les états $A^3\Pi$ et $X^3\Sigma^-$ de OH^+.

Les calculs montrent que dans le cas du rapport b_{10}/b_{12}, l'excitation de hauts niveaux rotationnels pourrait expliquer pourquoi la valeur expérimentale est supérieure à la valeur calculée pour J' = 0 (voir tableau 8). Cependant, pour le rapport b_{00}/b_{01}, la contribution

de hauts niveaux rotationnels augmenterait encore la différence entre le résultat expérimental et le résultat calculé. Comme les calculs qui suivent sont basés essentiellement sur les rapports des intensités (0,0)/(0,1), nous avons utilisé les valeurs obtenues pour J'= 0 (tableau 7) pour discuter la variation possible des R_e^2 avec $\bar{r}$:

a) Moment électronique de transition R_e :

En utilisant la relation

$$\frac{I(v'v'')}{I(v'w'')} = \frac{b_{v'v''}(R_e\ cst)}{b_{v'w''}(R_e\ cst)} \times \frac{R_e^2(\bar{r}_{v'v''})}{R_e^2(\bar{r}_{v'v''})} \qquad (15)$$

on obtient

$$\frac{R_e^2(0,0)}{R_e^2(0,1)} = \frac{R_e^2(0,1097nm)}{R_e^2(0,1246nm)} = 1,58 \pm 0,11 \quad OH^+$$

$$= \frac{R_e^2(0,1091nm)}{R_e^2(0,1200nm)} = 1,52 \pm 0,14 \quad OD^+ \qquad (16)$$

Les deux r-centroïds des bandes (0,0) dans OH^+ et OD^+ étant très voisins, on normalise R_e^2 à 1 à la valeur intermédiaire de 0,1094 nm. On obtient donc

$$R_e^2\ (0,1246nm) = 0,63 \pm 0,04 \quad OH^+$$
$$R_e^2\ (0,1200nm) = 0,66 \pm 0,06 \quad OD^+ \qquad (17)$$

L'équation de la droite des moindres carrés correspondant aux points expérimentaux (voir fig. 15) est :

$$R_e^2(\bar{r}) = 27,5\ \bar{r}\ (/nm) + 4,01 \qquad (18)$$

On utilise cette relation pour recalculer les rapports de branchement donnés en italique dans le tableau 7.

Il est clair sur la figure 15 que le rapport $\frac{I(1,0)}{I(1,2)} = 2,86$ calculé pour OD^+ avec ces nouveaux rapports de branchement est en bon accord avec la valeur expérimentale (rel. 8), mais qu'il est beaucoup plus élevé : 3,70 que le résultat expérimental obtenu pour OH^+. Cela

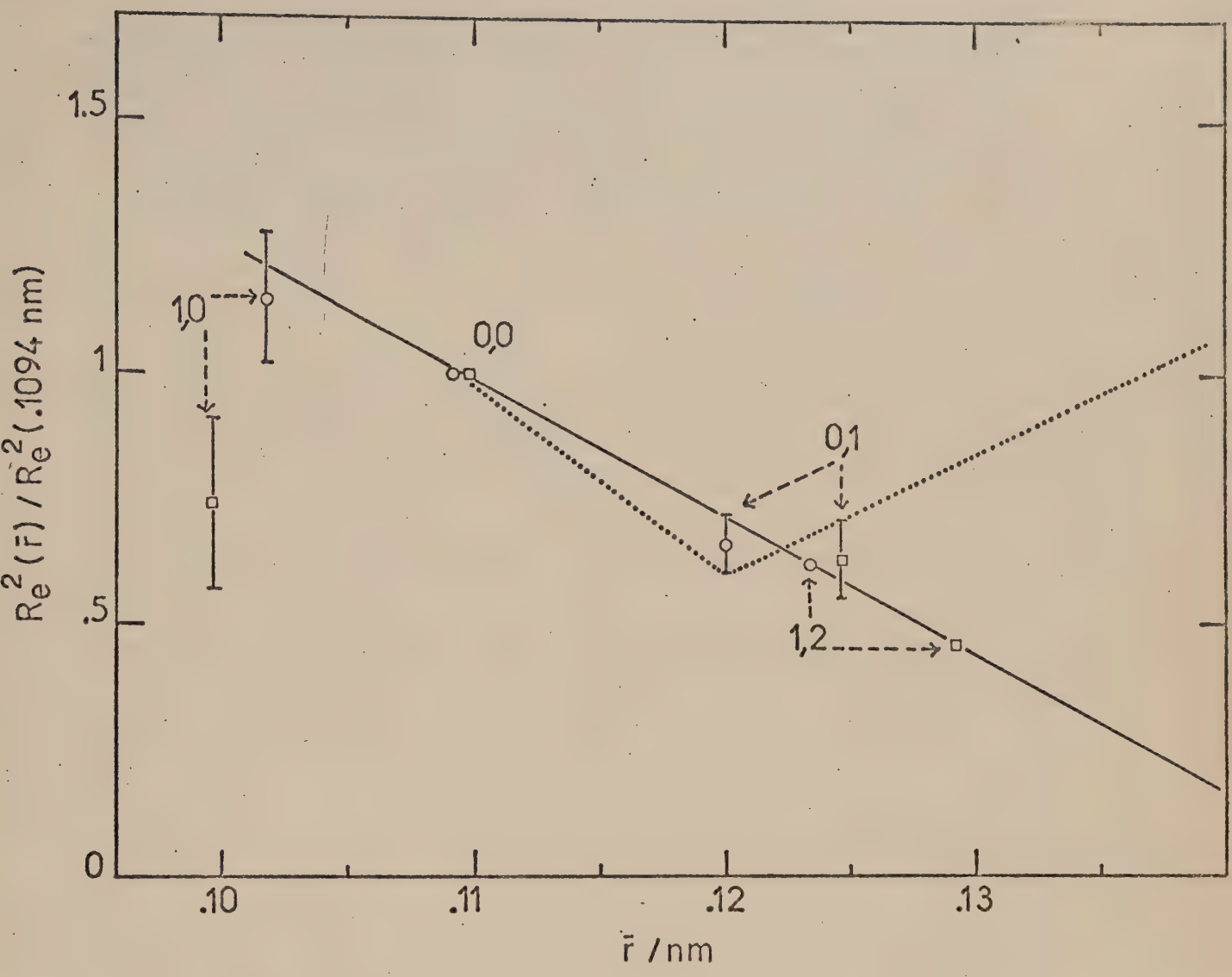


Figure 15: Variation du moment de transition électronique relatif $R_e^2(\bar{r})$ avec le r-centroïd $\bar{r}$. La courbe pleine représente une droite de moindres carrés calculée pour les deux valeurs $R_e^2(\bar{r}_{0,1})$ et le point de normalisation pris entre les deux $R_e^2(\bar{r}_{0,0})$.
Les deux points $R_e^2(\bar{r}_{1,2})$ sont fixés sur cette droite pour déduire les deux valeurs $R_e^2(\bar{r}_{1,0})$ des intensités relatives mesurées. Les carrés représentent les valeurs pour OH^+, les cercles pour OD^+. Les pointillés ont servi au calcul de la plus grande valeur de $^\tau O\ (OD^+)/\ ^\tau O\ (OH^+)$ compatible avec les mesures des rapports d'intensités I (0,0)/ I (0,1).

indique que la croissance de R_e^2 quand $\bar{r}$ décroît est suivie d'une décroissance aux $\bar{r}$ suffisamment petits ($\bar{r} \leq 0,102$ nm). Comme l'état $A^3\Pi$ se dissocie en $O+H^+$ dans l'état fondamental et corrèle avec l'atome uni F^+ également dans l'état fondamental, il n'est donc pas impossible que R_e^2 passe par un maximum. Cependant, n'ayant qu'une valeur expérimentale ($R_e(\bar{r}_{0,1})OH^+$) aux petits $\bar{r}$, nous ne pouvons confirmer ce point.

b) Durées de vie :

Il est maintenant possible d'évaluer les durées de vie relatives des niveaux v' = 0 et 1 dans les deux isotopes : d'après la relation (12) on calcule, dans le cas où R_e est constant :

$$\frac{\tau_0(D)}{\tau_0(H)} = 0,99 \qquad \frac{\tau_1(H)}{\tau_0(H)} = 1,1 \qquad \frac{\tau_1(H)}{\tau_0(D)} = 1,07$$

Si l'on utilise la variation de R_e^2 donnée par (18) on obtient :

$$\frac{\tau_0(D)}{\tau_0(H)} = 0,99 \qquad \frac{\tau_1(H)}{\tau_0(H)} = 1,15 \qquad \frac{\tau_1(D)}{\tau_0(D)} = 1,11$$

On voit que, en tout cas pour v' = 0 et 1, la dépendance de τ en fonction du nombre quantique vibrationnel ou de la substitution isotopique est très peu altérée par le fait que R_e soit pris constant ou décroissant linéairement. Cela signifie que des mesures de durées de vie ne donneront pas d'information sur une variation de R_e^2 du type de celle proposée ici. Les rapports de durée de vie ci-dessus peuvent être comparés avec les résultats de mesures récentes de Brzozowski et al. (71), en particulier avec :

$$\frac{\tau_0(D)}{\tau_0(H)} = 1,09 \pm 0,04$$

L'effet isotopique est essentiellement gouverné par les facteurs de F.C. et le rapport $R_e^2(0,0)/R_e^2(0,1)$ qui sont assez bien connus. Il est peu probable que le moment électronique de transition R_e de la bande (0,0) soit plus grand pour OH^+ que pour OD^+, comme l'implique le rapport de Brzozowski et al. ci-dessus. Cela nécessiterait en effet soit une structure prononcée dans la courbe R_e^2 en fonction du r-centroïd, soit un effet isotopique sur

R_e^2 pour un r-centroïd fixe. Cependant, nous avons recalculé le rapport $\tau_0(D)/\tau_0(H)$ en supposant que $R_e^2(\bar{r})$ décroît linéairement entre 0,11 et 0,12 nm, puis croît linéairement pour les $\bar{r}$ supérieurs, comme l'indiquent les pointillés sur la figure 15. On obtient alors $\tau_0(D)/\tau_0(H)$ = 1,04. Ainsi, même si l'on tient compte des barres d'erreurs de chacun, on trouve un léger désaccord entre nos résultats et ceux de Bzrozowski et al.. Ce désaccord ne peut être dû à l'erreur faite en utilisant l'approximation de Morse dans les courbes de potentiel pour calculer les F.F.C., car le même rapport $\tau_0(D)/\tau_0(H)$ = 0,99 est obtenu à partir de F.F.C. calculés au moyen d'un programme de courbes de potentiel RKR (66) . Cela pourrait être dû à une forte influence de l'effet rotationnel sur les probabilités de transition $A(v') \rightarrow X(v'')$, pouvant jouer sur les mesures de Brzozowski et al. qui ne résolvent pas la rotation (71) . Il se pourrait encore que leurs mesures de durée de vie (71,72) soient faussées par la désactivation collisionnelle comme cela a été suggéré par Möhlmann (73) dans leurs expériences sur H_2O^+ (74) . Dans ce cas, l'effet isotopique apparent sur τ_0(71) reflèterait un effet isotopique sur la vitesse de désactivation collisionnelle plutôt que sur la vraie durée de vie.

3 - 2.3. : POPULATIONS VIBRATIONNELLES, CONSTANTES DE VITESSE :

La distribution des populations vibrationnelles de l'état $A^3\Pi_i$ est donnée dans le tableau 9, dans les deux hypothèses R_e^2 constant, ou variant comme indiqué par la relation (18) . L'état $A^3\Pi$ n'ayant pas d'autre mode de désactivation, ces chiffres représentent donc également les sections efficaces relatives d'excitation. On ne décèle pas d'effet isotopique compte tenu des marges d'erreurs indiquées. Seul le niveau v'=3 est faiblement observé dans OD^+ (10 °/₀ de v' = 0).

Tableau 9 : Populations vibrationnelles relatives des niveaux $v' \leqslant 2$ de l'état $A^3\Pi_i$ de OH^+/OD^+.

	v'	0	1	2
OH^+	R_e cst	1	0,6 ± 0,1	0,23 ± 0,05
	R_e varie	*1*	*0,4 ± 0,1*	*0,19 ± 0,04*
OD^+	R_e cst	1,1 ± 0,1	0,57 ± 0,07	0,25 ± 0,04
	R_e varie	*1,1 ± 0,1*	*0,45 ± 0,05*	*0,21 ± 0,03*

Pour obtenir un ordre de grandeur des sections efficaces d'excitation absolues, nous avons comparé l'intensité intégrée des émissions de OH^+ observées avec celle du deuxième système négatif de N_2^+ ($B \rightarrow X$) : les deux taux d'émission mesurés dans des conditions expérimentales équivalentes, étant égaux à 30 °/₀ près, on conclut que la constante de vitesse $k(OH^+, A^3\Pi)$ est du même ordre de grandeur que la constante k_B obtenue précédemment : $5 \times 10^{-12} cm^3/s \leqslant k \leqslant 10 \times 10^{-12} cm^3/s$ (voir paragraphe 3-1.2.). On obtiendra donc une idée des sections efficaces absolues en multipliant les chiffres du tableau 9 par un facteur $\geqslant 2 \times 10^{-12} cm^3/s$.

Connaissant la valeur de la constante de vitesse totale du transfert de charge (4,4 à 5,6 x 10^{-10} cm^3/s [47-49]) et la fraction de ce transfert de charge conduisant à la formation d'ions OH^+ (83 °/₀ [47]), on obtient pour la formation de ces ions la constante de vitesse $k(OH^+)$ = (3,7 à 4,6) x 10^{-10} cm^3/s.
Les ions OH^+ formés dans l'état $A^3\Pi$ ($v' \leqslant 2$) ne représentent donc que environ 1 à 2 °/₀ de tous les ions OH^+ formés.
On peut supposer que le reste (99 °/₀) est formé soit dans l'état fondamental, soit dans des états métastables ($^1\Delta$, $^1\Sigma^+$). Il en va de même pour les ions H_2O^+, puisqu'on n'observe aucune émission correspondante alors que $k(H_2O^+)$ = (4,4 à 5,6) 10^{-10} x 0,17 = (0,75 à 0,95) x $10^{-10} cm^3/s$.
Quant aux radicaux OH dans l'état $A^2\Sigma^+$, on peut estimer la constante de vitesse de leur formation à 5 x $10^{-13} cm^3/s$ sur la base de la seule bande (0-0) observée. Sachant que la contribution des ions H^+ au transfert de charge total est inférieure à 1°/₀ [47] , on trouve $k(H^+) = k(OH) < 5 \times 10^{-12} cm^3/s$. Donc au maximum 10°/₀ des radicaux OH sont formés dans l'état excité $A^2\Sigma^+$. Le reste doit être formé soit dans l'état fondamental, soit dans l'état dissociatif conduisant à O + H (fondamental) .

3 - 2.4. MECANISME DE FORMATION DES PRODUITS DU TRANSFERT DE CHARGE.

Nous allons discuter dans ce paragraphe des voies possibles de formation des produits du transfert de charge He^+/H_2O dans le cadre du modèle du saut d'électron.

a) Principales caractéristiques de ce transfert de charge :

Une première remarque peut être faite sur l'ordre de grandeur de la constante de vitesse totale citée ci-dessus : $k = (4,4 \text{ à } 5,6) \times 10^{-10} cm^3/s$ (47-49) , qui peut paraître faible devant la valeur de la constante de vitesse de Langevin : $k_L = 1,6 \times 10^{-9} cm^3/s$ et devant la valeur obtenue dans le modèle du dipôle orienté ("locked dipole") : $k_{LD} = 1,1 \times 10^{-8} cm^3/s$ (48,49) . En effet, dans la théorie de Langevin , seule l'interaction entre l'ion et le dipôle induit par cet ion dans la molécule est prise en considération; la valeur des constantes de vitesse ainsi obtenue est le plus souvent deux fois plus petite que la valeur observée (48,49) . Dans le modèle du dipôle orienté, l'hypothèse que le moment dipôlaire permanent de la molécule est aligné avec la direction d'approche de l'ion (position de plus basse énergie du système) conduit à des valeurs des constantes de vitesse calculées souvent trois fois plus grandes que la valeur observée (48,49) . Pour le transfert de charge Ne^+/H_2O, on a aussi $k_{obs} = (0,74 \pm 0,08) \times 10^{-9} cm^3/s$ (49) , alors que $k_L = 0,91 \times 10^{-9} cm^3/s$ et $k_{LD} = 6,4 \times 10^{-9} cm^3/s$ (49) .

Le fait que les constantes de vitesse des transferts de charge sont faibles n'est cependant pas étonnant dans la mesure où aucun pic n'est observé dans les spectres photoélectroniques de l'eau, ni à 24,6 eV potentiel d'ionisation de l'hélium, ni à 21,6 eV potentiel d'ionisation du néon (47,55,56,75) .

Pour expliquer que le transfert de charge He^+/H_2O est observable malgré l'absence du pic correspondant en spectroscopie photoélectronique, on peut faire appel à une distorsion des facteurs de Franck-Condon par rapport à ceux qui entrent en jeu dans la photoionisation. Mais on sait aussi qu'on a la possibilité de peupler des états interdits en photoionisation. Une deuxième remarque concerne la différence notable entre les distributions des produits formés sous impact ionique, électronique ou photonique à des énergies semblables. Ces distributions sont rassemblées dans le tableau 10. Notons que les expériences de Eland de coïncidence photon-ion/photon-électron avec mesure de l'energie cinétique des photo-électrons correspondent à des valeurs précises de l'énergie transférée à la molécule (52) . Par contre les autres données de photoionisation (51) et

et d'impact électronique (50) correspondent à des énergies transférées à la molécule comprise entre le seuil d'ionisation et l'énergie utilisée.

Tableau 10 : Distributions des produits formés sous impact ionique, photonique et électronique de H_2O/D_2O :

Source	$\%H_2O^+$	$\%OH^+$	$\%H^+$	$\%O^+$	$\%H_2^+$	réf.
$He^+ + H_2O$ ($\leq$24,6eV)	17	83	≤ 1	-	-	(47)
$h\nu + H_2O$						(51)
($\leq$19,9eV)	66	31	3	-	-	
($\leq$24,6eV)	68	29	4	-	-	
$h\nu + D_2O$						
(=19,0eV)	0	85^{+4}_{-19}	15^{+19}_{-4}	-	-	(52)
(=19,9eV)	0	45^{+25}_{-5}	55^{+5}_{-25}	-	-	
$\bar{e} + H_2O$						
($\leq$20 eV)	91	6,5	1,5	0,2	0,4	(50)
($\leq$30 eV)	78	13	8	0,4	0,2	

Les valeurs entre parenthèses de la première colonne donnent l'énergie transférée à la molécule.

Si l'on accepte le modèle de saut d'électron, deux possibilités peuvent donc être proposées pour expliquer les observations décrites ci-dessus :

- le transfert de charge peuple les mêmes états électroniques de l'ion H_2O^+ que ceux qui sont atteints en photoionisation, mais les distributions des populations sont suffisamment différentes pour changer complètement la distribution des produits.

- Le transfert de charge peuple des états électroniques de H_2O^+ différents de ceux qui sont atteints sous impact de photons de même énergie.

b) Etats de H_2O^+ pouvant être atteints dans le transfert de charge He^+/H_2O :

Rappelons tout d'abord que les états de l'ion H_2O^+ peuvent être notés de deux façons : A_1, A_2, B_1, B_2 ou A', A" selon le groupe de symétrie que l'on considère : C_{2v} ou C_s .

Le diagramme de corrélation établi par Appell et Durup (53) , entre les fragments appartenant à la symétrie $C_{\infty v}$ et les différents états de l'ion H_2O^+ est représenté sur la figure 16.

Envisageons en premier lieu le cas où le transfert de charge peuple les mêmes états de H_2O^+ que l'impact photonique :
Les expériences d'impact électronique et de photoionisation ainsi que les considérations théoriques montrent que, parmi les états de H_2O^+ de seuil inférieur à 32,2eV (énergie nécessaire pour éjecter un électron de la deuxième orbitale la plus interne $2a_1$ de H_2O (56) : $H_2O\ (1a_1)^2\ (1b_2)^2\ (3a_1)^2\ (1b_1)^2$), seuls les états $\tilde{X}^2B_1$ (seuil à 12,6 eV), $\tilde{A}^2A_1$, (14,7eV) et $\tilde{B}^2B_2$(18,5eV) sont accessibles lors d'une transition verticale à partir de l'état fondamental de H_2O (50-56,75-78) . Les facteurs de Franck-Condon pour l'ionisation vers les états $\tilde{X}$ et $\tilde{A}$ ne sont favorables que jusque vers 17eV et conduisent à des ions H_2O^+ stables (55,56,75) . Par contre, les facteurs d'ionisation vers l'état B, sont mesurables jusqu'à 20eV (55,56,75) , et celui-ci est totalement (pré-) dissocié au dessus de la première limite de dissociation ($H + OH^+ (X^3\Sigma^-)$) situé à 18,0eV (18,2eV dans D_2O^+) par rapport à l'état fondamental de H_2O (D_2O) (51-53, 76-78) . Pour pouvoir expliquer les différences entre les distributions observées dans le transfert de charge et l'impact photonique ou électronique, on est amené à envisager dans le cas du transfert de charge, une distorsion de la molécule neutre par polarisation, impliquant l'utilisation de facteurs de F.C. modifiés. En regardant

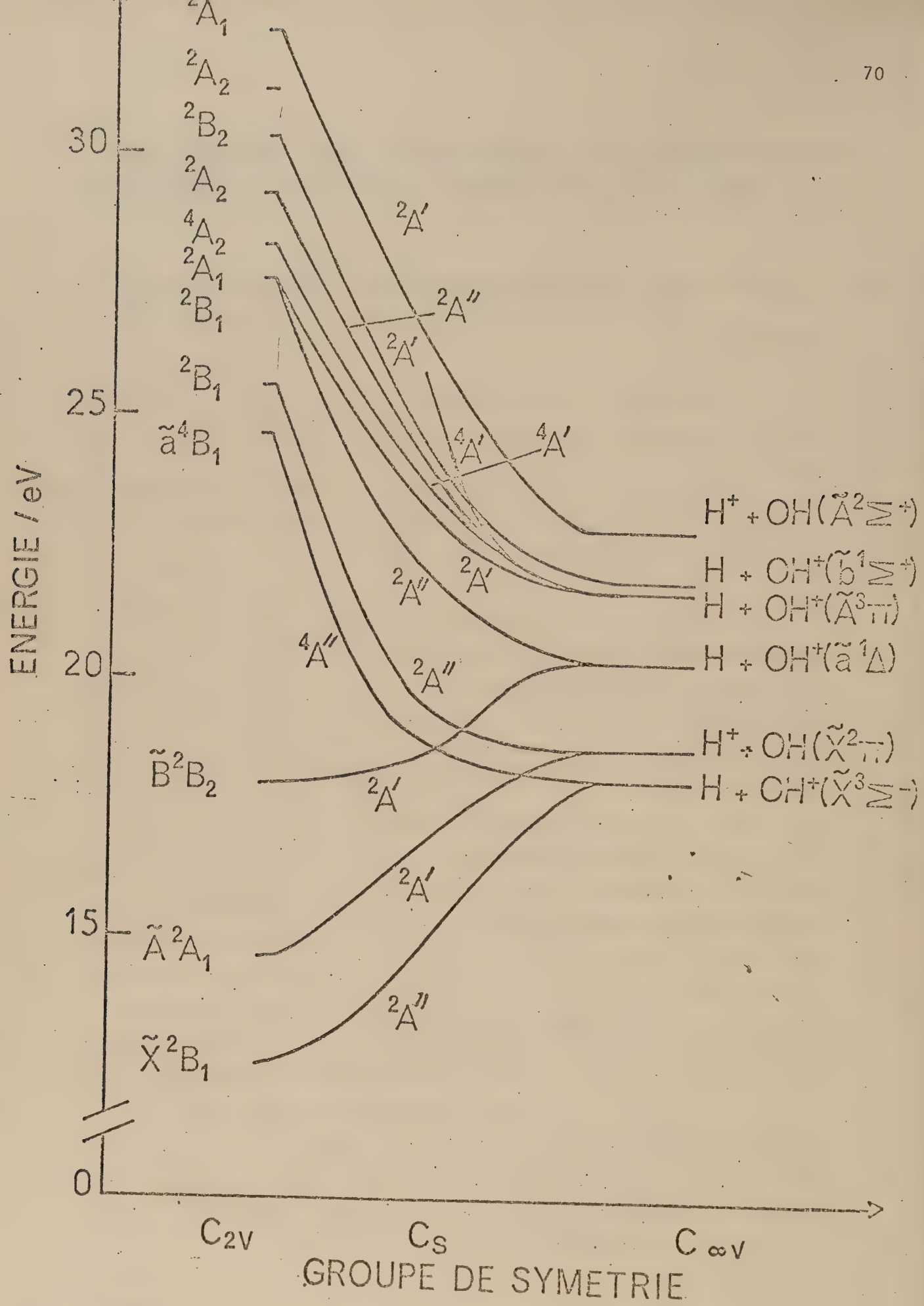


Figure 16: Diagramme de corrélation des plus bas états excités de H_2O^+ avec les fragments $(H + OH)^+$

Reproduction de la référence (53) . Les énergies sont comptées à partir de l'état fondamental de H_2O.

les spectres photoélectroniques, on voit qu'il faudrait que la perturbation soit très grande pour que les facteurs d'excitation des états $\tilde{X}$ et $\tilde{A}$ deviennent assez importants. On suppose donc que la principale conséquence de l'effet de polarisation serait d'accroître les facteurs de F.C. d'excitation vers les hauts niveaux vibrationnels de l'état $\tilde{B}$, suffisamment pour expliquer sa formation par un transfert de charge résonnant. Comme on peut le voir sur la figure 16, les hauts niveaux vibrationnels de l'état $\tilde{B}$ ont une caractéristique importante que n'ont pas les bas niveaux vibrationnels étudiés dans les expériences de coïncidence photon-ion, photon-électron (52) : outre la prédissociation vers les fragments $H^+ + OH$ ou $H + OH^+$ dans l'état fondamental, ils peuvent aussi se dissocier directement vers la limite de l'état $\tilde{B}$: $OH^+ (^1\Delta) + H$ (fond.), dont le seuil est à 20,3eV. Cette voie de dissociation n'est pas accessible sous impact photonique puisqu'elle nécessite l'excitation d'états de l'ion H_2O^+ situés en dehors de la zone de F.C. non perturbée. La dissociation directe est plus rapide ($k \gtrsim 10^{12} s^{-1}$) que la prédissociation par les états $\tilde{a}\ ^4A''$ et $^2A''$ ($k \approx 10^9 s^{-1}$) (78). Elle est aussi certainement plus rapide que la prédissociation par l'état $\tilde{X}$ (facteurs de FC défavorables) (52), et beaucoup plus importante que la prédissociation par l'état $\tilde{A}$ évoquée dans les expériences de photoionisation (52), dans lesquelles les niveaux vibrationnels étudiés sont situés beaucoup plus bas en énergie (voir fig. 16).
On voit donc qu'un mécanisme résonnant pour le transfert de charge He^+/H_2O (D_2O), peuplant des niveaux vibrationnels élevés de l'état $\tilde{B}\ ^2B_2$ conduit essentiellement à la formation de OH^+ dans l'état métastable $^1\Delta$. Cela expliquerait le pourcentage élevé de OH^+ obtenu dans les expériences de R.C.I. (47) , comparé au faible pourcentage des ions $OH^+ (A^3\Pi)$ observé dans nos expériences, ainsi que l'absence de la transition $\tilde{B} \rightarrow \tilde{A}$ des ions H_2O^+ que nous avons constatée.

Nous allons maintenant examiner l'éventualité de la formation d'états différents dans le transfert de charge et l'impact photonique. Entre l'état $\tilde{B}^2B_2$ à 18,5 eV et l'état suivant observé en spectroscopie photoélectronique à 32,2eV, se trouvent des états répulsifs de H_2O^+ (voir fig. 16) dont la formation exige à la fois le départ d'un

électron de H_2O et l'excitation d'un autre électron [53,76,77] . En absence d'interaction de configuration et/ou de transitions non radiatives, ces états "doublement excités" ne peuvent être observés en photoionisation, puisque l'interaction entre la molécule neutre et le photon est représentée par un opérateur mono-électronique [77] . Par contre de tels états peuvent être formés sous impact électronique de faible énergie [53] , et dans les transferts de charge (on a vu l'exemple de l'état C de N_2^+). Les résultats des divers calculs des seuils énergétiques des transitions verticales à partir de H_2O fondamental non perturbé sont : $\tilde{a}\ ^4B_1 \approx 24$eV ; $^2B_1 \approx 25$eV ; $^2B_1 \approx 27$eV [77,79,80] . Bien que la valeur du seuil du deuxième état $^2B_1$ (27 eV) soit supérieure aux 24,6 eV disponibles ici, cet état pourrait néanmoins être accessible dans le transfert de charge thermique He^+/H_2O, si l'on envisage l'effet de polarisation. Cet état étant en effet très répulsif (fig.16), une légère modification des facteurs de F.C. peut suffire à abaisser le seuil de sa formation. Cependant, les facteurs de F.C. modifiés pour l'excitation de ce deuxième état $^2B_1$ étant certainement peu faborables (fig.16), on peut supposer qu'il ne joue pas un rôle important dans le transfert de charge. Cette hypothèse est compatible avec le fait que l'on observe très peu de OH^+ ($A^3\Pi$) : le plus bas état corrélant avec OH^+ ($A^3\Pi$) + H est l'état "doublement excité" $^2A_1$ d'énergie très voisine de celle de l'état $^2B_1$ en question (voir fig. 16). On peut également penser que le rôle du premier état $^2B_1$ ($\approx$ 25eV) est peu important puisque celui-ci corrèle avec $OH(X^2\Pi) + H^+$ [53,76,77] , et que les ions H^+ ne représentent qu'une très petite fraction du transfert de charge [47].
Il ne resterait donc que l'état $\tilde{a}\ ^4B_1$, dont la formation implique la violation de l'éventuelle règle de conservation de spin. Bien qu'aucune exception à cette règle n'ait encore été enregistrée jusque maintenant dans les transferts de charge [81] , cette possibilité ne peut être exclue.

En résumé, dans le cadre du modèle de saut d'électron , l'étape primaire du transfert de charge résonnant conduirait

préférentiellement à la formation des ions H_2O^+ dans les états $\tilde{B}\ ^2B_2$ et/ou $\tilde{a}\ ^4B_1$. Dans les deux cas la dissociation directe de ces états, le premier vers $OH^+(^1\Delta) + H(^2S)$, le second vers $OH^+\ (X^3\Sigma^-) + H(^2S)$ peut expliquer la faible proportion des OH^+ formés dans l'état excité $A^3\Pi_i$. La formation de ces derniers peut s'expliquer par un transfert de charge résonnant vers le premier état "doublement excité" $^2A_1$ de H_2O^+. C'est cet état qui est également invoqué dans les expériences à grande énergie (3keV [82]).

Par contre un mécanisme résonnant ne peut expliquer ni la formation des 17 °/₀ d'ions H_2O^+ observés en R.C.I. puisqu'il n'existe pas d'états liés de H_2O^+ vers 24,6 eV, ni celle des radicaux OH dans l'état excité $A^2\Sigma^+$ puisque le seuil vertical du premier état corrélant avec les fragments $OH(A^2\Sigma^+) + H^+$ se situe à plus de 30eV. Les ions H_2O^+ peuvent être formés dans l'état $\tilde{A}$, dont l'émission vers le fondamental se trouve en dehors de notre domaine spectral (> 500 nm), et aussi dans l'état fondamental $\tilde{X}$.

3 - 2.5. CONCLUSION :

Comme pour le système He^+/N_2, un transfert de charge résonnant ne peut expliquer la formation que d'une partie des produits observés. Dans cette hypothèse, il faut encore admettre soit la validité du modèle de Lipeles en supposant la distorsion des facteurs de FC d'ionisation vers l'état $\tilde{B}\ ^2B_2$, soit la non-conservation du spin dans le cas où l'état $\tilde{a}\ ^4B_1$ de H_2O^+ serait formé.

Des renseignements intéressants pourraient être apportés par des mesures d'énergie cinétique des produits, de la distribution des produits du transfert de charge Ne^+/H_2O pour lequel nous n'avons observé aucune émission, de la constante de vitesse et de la distribution des produits du transfert de charge He^+/D_2O, par des calculs de la perturbation de la molécule H_2O à l'approche de l'ion He^+.

Le transfert de charge He^+/H_2O (D_2O) étant une source très sélective d'ions OH^+ ($A^3\Pi_i$) il serait possible et également intéressant que des spectroscopistes déterminent la distribution rotationnelle des niveaux de cet état.

3 - 3. SYTÈME HÉLIUM-ACÉTYLÈNE

La constante de vitesse de ce transfert de charge a été déterminée en R.C.I. par Kim et Huntress (47) : $k=(3,5 \pm 0,2)\ 10^{-9} cm^3/s$ avec la distribution suivante des produits:

C_2: 46% , C_2H^+: 25% , CH^+: 22% , $C_2H_2^+$: 7% .

Les systèmes d'émission $A\ ^2\Delta \rightarrow X\ ^2\Pi_r$ et $B\ ^2\Sigma^- \rightarrow X\ ^2\Pi_r$ du radical CH ainsi que les systèmes de Swan ($d\ ^3\Pi_g \rightarrow a\ ^3\Pi_u$) et de Deslandres-D'Azambria ($C\ ^1\Pi_g \rightarrow A\ ^1\Pi_u$) de C_2 ont été identifiés dans des expériences de flowing-afterglow par Collins et Robertson (83). Ayant déterminé que les espèces responsables de ces émissions étaient les ions He^+, ces auteurs ont proposé des mécanismes de recombinaison électron-ion ($\bar{e} + C_2^+$ et $\bar{e} + CH^+$) pour expliquer la formation des produits observés. Dans les présentes expériences, nous observons des émissions de CH^+ en plus de celles du radical CH. Par contre, l'ion C_2^+ qui peut émettre en dehors de notre domaine spectral (infrarouge et infrarouge lointain) (84) ne peut être détecté ici.

3 - 3.1. VOIES ACCESSIBLES ET IDENTIFICATION DU SPECTRE

Les voies accessibles énergétiquement, leur exothermicité et les systèmes d'émission prévisibles sont rassemblés dans le tableau 11. Malheureusement, les états électroniques de C_2H^+ et le potentiel d'ionisation de C_2 étant encore mal connus, les valeurs données sont approximatives. De même dans l'isotope C_2D_2, les énergies de dissociation des liaisons n'étant pas connues; on a calculé l'énergie de dissociation de la liaison (DC≡CD) de la façon suivante:

- d'une part, on sait que l'énergie résiduelle au zéro absolu de cette liaison est d'environ 0,14 eV inférieure à celle de (HC≡CH) (89).
- d'autre part, dans l'approximation deBorn-Oppenheimer où la forme des courbes de potentiel ne change pas d'un isotope à l'autre, on calcule la différence d'énergie des niveaux vibrationnels v=0 dans les deux fragments isotopes CH et CD: Dans l'approximation de Morse, on a

$$G(v) = (v + 1/2)\omega_e - (v + 1/2)^2\ \omega_e x_e \qquad (19)$$

Tableau 11 : Voies énergétiquement accessibles dans le transfert de charge He^+/acétylène :

Produits	ΔE/eV	réf.pour ΔE	Syst. d'émission
$C_2H_2^+$ $\tilde{X}^2\Pi_u$	13,188; 13,182 ± 0,006	(85) ; (86,87)	état fondamental
$C_2D_2^+$	13,172 ± 0,006	(86)	-
$C_2H_2^+$ $\tilde{A}^2\Sigma_g^+$	8,228 ; 8,088	(85) ;(87)	$\tilde{A}^2\Sigma_g^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Pi_u$?
$C_2D_2^+$	8,058	(85)	vers 250 nm mais prédissociation? (88)
$C_2H_2^+$ $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$	6,208	} (85)	$\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ totalement
$C_2D_2^+$	6,148 ± 0,01		prédissocié (88)
$C_2H^+(\tilde{X}^3\Sigma^-)$ +H(1^2S)	7,118±0,01; 7,248 ± 0,01	(89) ; (90)	état fondamental
C_2D^+ + D	7,158 ± 0,02	(89)	
$C_2H^+(^1\Delta)$ + H(1^2S)	≈ 6,018 ; ≈ 6,148	(89,88) ;(90,	$^1\Delta$ métastable
C_2D^+ + D	?	88)	
$C_2H^+(^1\Sigma^+)$+ H(1^2S)	≈ 5,218; ≈ 5,348	(89,88);(90,88)	$^1\Sigma^+$ métastable
C_2D^+ + D	?		
$C_2H^+(^3\Pi)$ +H(1^2S)	≈ 4,818 ; ≈ 4,948	(89 , 88) (90;88)	$^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma^-$?
C_2D^+ + D	?		vers 540 nm
$C_2H^+(^1\Pi)$ +H(1^2S)	≈ 3,968 ; ≈ 4,098	(89,88); (90,88)	$^1\Pi \rightarrow {}^1\Delta$? 580nm
C_2D^+ + D	?		$^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma^+$? 990nm
$C_2H(\tilde{X}^2\Sigma^+)$+$H^+$	5,688	(90,33)	état fondamental
C_2D + D^+	?		
$C_2H(\tilde{A}^2\Pi)$+H^+	4,458	(90,33,91)	$\tilde{A}\rightarrow\tilde{X}$? 1000 nm
C_2D +D^+	?		(91)
$C_2H(\tilde{B}^2\Sigma^+)$ + H^+	1,488	(92,33,91)	$\tilde{B}\rightarrow\tilde{X}$ vers 300 nm
	?		(92) ; B→ A? vers 420 nm ?

Tableau 11 : suite

$C_2(X\,^1\Sigma_g^+) + H(1^2S) + H^+$ $C_2 + D + D^+$	0,278 ?	(92,33)	état fondamental
$C_2(a\,^3\Pi_u) + H(1^2S) + H^+$ $C_2 + D + D^+$	0,203 ?	(92,33,12)	$a\,^3\Pi_u$ métastable
$C_2^+(X\,^4\Sigma_g^-) + H(1^2S) + H(1^2S)$ $C_2^+ + D + D$	1,87 ± 0,6 ?	(92,93)	état fondamental
$C_2^+(^2\Delta_g) + H(1^2S) + H(1^2S)$ $C_2^+ + D + D$	1,35 ± 0,6 ?	(92,93,84)	$^2\Delta_g$ métastable
$C_2^+(^4\Pi_g) + H(1^2S) + H(1^2S)$ $C_2^+ + D + D$	1,18 ± 0,6 ?	(92,93,84)	$^4\Pi_g$ métastable
$C_2^+(^2\Pi_u) + H(1^2S) + H(1^2S)$ $C_2^+ + D + D$	1,15 ± 0,6 ?	(92,93,84)	$^2\Pi_u \rightarrow {}^2\Delta_g$? vers 6200 nm ?
$C_2^+(^2\Sigma_g^-) + H(1^2S) + H(1^2S)$ $C_2^+ + D + D$	0,54 ± 0,6 ?	(92,93,84)	$^2\Sigma_g^- \rightarrow {}^2\Pi_u$? vers 2030 nm?
$C_2^+(^2\Sigma_g^+) + H(1^2S) + H(1^2S)$ $C_2^+ + D + D$	0,18 ± 0,6 ?	(92,93,84)	$^2\Sigma_g^- \rightarrow {}^2\Pi_u$? 1280 nm ?
$CH^+(X\,^1\Sigma^+) + CH(X^2\Pi_r)$ $CD^+ + CD$	4,054 ± 0,012 4,014 ± 0,012	(94,95) (95,89)	état fondamental
$CH^+(X\,^1\Sigma^+) + CH(A^2\Delta)$ $CD^+ + CD$	1,174 ± 0,012 1,134 ± 0,012	(94,95,12) (95,89,12)	$A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi_r$ 430 -490 nm (12)
$CH^+(X\,^1\Sigma^+) + CH(B^2\Sigma^-)$ $CD^+ + CD$	0,864 ± 0,012 0,844 ± 0,012	(94,95,12) (95,89,12)	$B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi_r$ 360-450 nm (12)
$CH^+(X\,^1\Sigma^+) + CH(C^2\Sigma^+)$ $CD^+ + CD$	0,115 ± 0,012 0,072 ± 0,012	(94,95,12) (94,95,12)	$C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ (0-0) = 314,4 nm 314,3 nm (12)

Tableau 11 : suite

$CH^+(a^3\Pi)$ + $CH(X^2\Pi_r)$ CD^+ + CD	$\approx 2,98 \pm 0,01$ $\approx 2,94 \pm 0,01$	(94,95,96) (95,89,96)	$a^3\Pi$ métastable
$CH^+(A^1\Pi)$ + $CH(X^2\Pi_r)$ CD^+ + CD	$1,124 \pm 0,012$ $1,084 \pm 0,012$	(94,95,12) (95,89,ici)	$A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ 370 – 480nm (12)
$CH^+(X^1\Sigma^+)$ + $C(^3P)$ + $H(1^2S)$ CD^+ + D + D	$0,60 \pm 0,02$ $0,55 \pm 0,03$	(94,95) (94,95)	état fondamental

Les valeurs de ΔE sont données pour v = 0

Avec les constantes moléculaires données dans la littérature (95):

$$\omega_e\ (CH) = 2858{,}5\ cm^{-1},\ \omega_e x_e\ (CH) = 63{,}0_2\ cm^{-1}$$
$$\omega_e\ (CD) = 2099{,}7_5 cm^{-1},\ \omega_e x_e\ (CD) = 34{,}0_2\ cm^{-1}$$

on trouve:

$$G_H(0) = 0{,}175\ eV \quad G_D(0) = 0{,}129\ eV\ .$$

On a donc:

$$D_o\ (DC \equiv CD) = D_o\ (HC \equiv CH) + 0{,}14 - 2\ \left(G_H(0) - G_D(0)\right)$$
$$= 9{,}89 + 0{,}14 - 0{,}092 = 9{,}94\ eV.$$

Le tableau 11 montre que les possibilités d'observation de spectre d'émission dans le domaine 190-500 nm sont très peu nombreuses: l'état $\tilde{A}\ ^2\Sigma_g^+$ de l'ion $C_2H_2^+(C_2D_2^+)$ susceptible d'émettre vers 250 nm, mais dont la formation est très exothermique, est peut être prédissocié par l'état $^4\Sigma_g^-$ de $C_2H_2^+$ $(C_2D_2^+)$ (88) . La transition $\tilde{B}\ ^2\Sigma^+ \rightarrow \tilde{A}\ ^2\Pi$ du radical éthynyl prévue vers 300 nm par Okabe (92), s'accompagnerait de la formation d'ions H^+ non observés dans les expériences de R.C.I. (47). Les transitions $A\ ^2\Delta \rightarrow X\ ^2\Pi$, $B\ ^2\Sigma^- $ et $C\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$ de CH (CD) et $A\ ^2\Pi \rightarrow X\ ^1\Sigma^+$ de CH^+ (CD^+) ont beaucoup plus de chances d'être observées et ce sont effectivement les seules émissions que l'on ait identifiées dans les présentes expériences (le spectreobtenu dans He^+/C_2H_2 est représenté sur la figure 17): les longueurs d'onde et les déplacements isotopiques observés sont en bon accord avec les valeurs données pour le petit nombre de bandes de ces 3 systèmes observés auparavant (12). L'identification des autres bandes intenses de nos spectres est cependant rendue difficile par le recouvrement important des différentes bandes, et par l'absence de données spectroscopiques telles que les constantes moléculaires de l'état fondamental $X\ ^1\Sigma^+$ de CH^+ et par conséquent des facteurs de Franck-Condon des transitions vers cet état de CH^+ et CD^+. En effet, seuls les deux niveaux v" = 0 et 1 de cet état $X\ ^1\Sigma^+$ ont été observés jusqu'à maintenant. On ne peut donc obtenir que deux équations indépendantes:

$$T_{00} = T_e + G'(0) - G''(0)$$
$$T_{01} = T_e + G'(0) - G''(1) \qquad (20)$$

à trois inconnues: T_e: différence d'énergie entre les fonds des puits

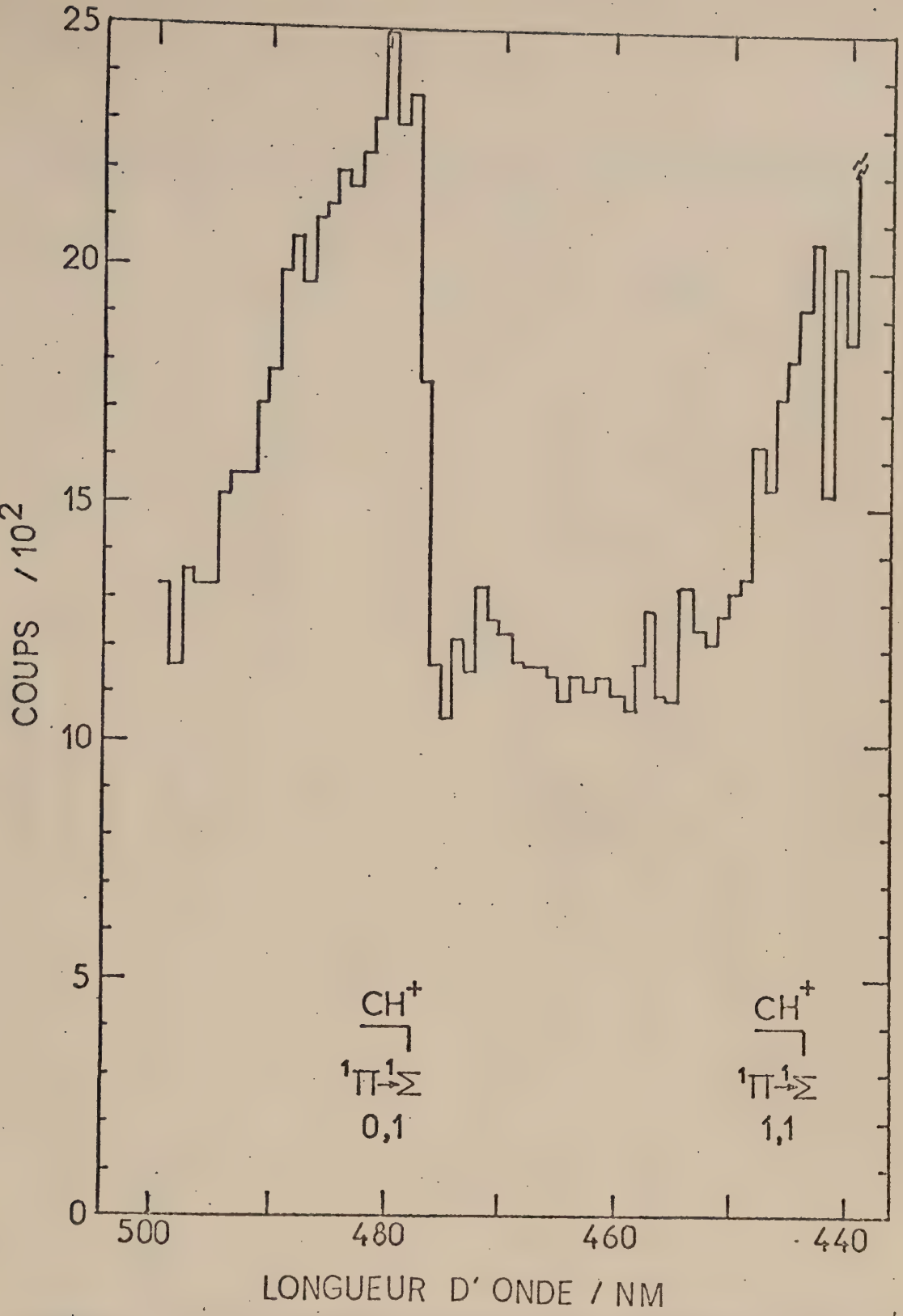
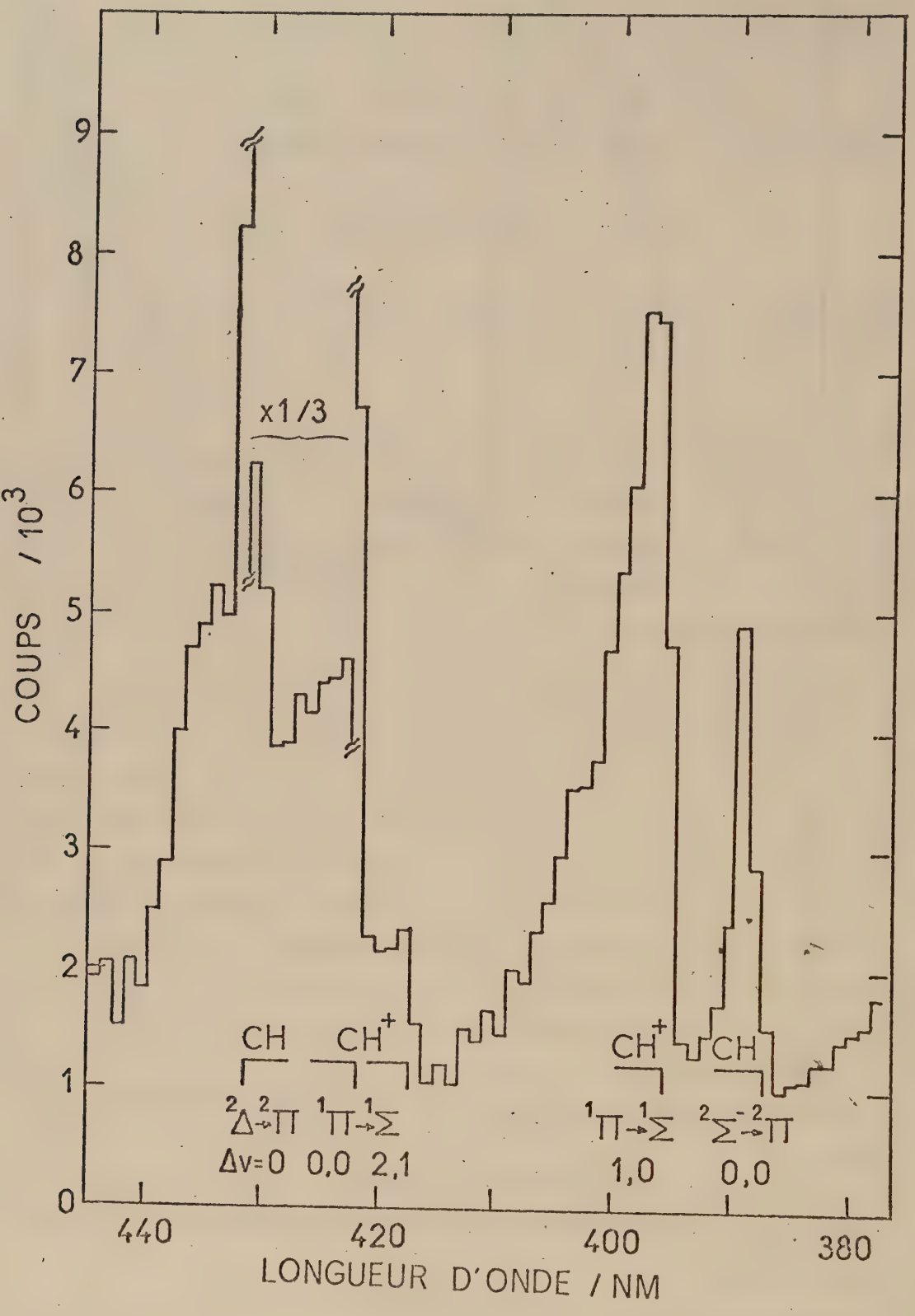
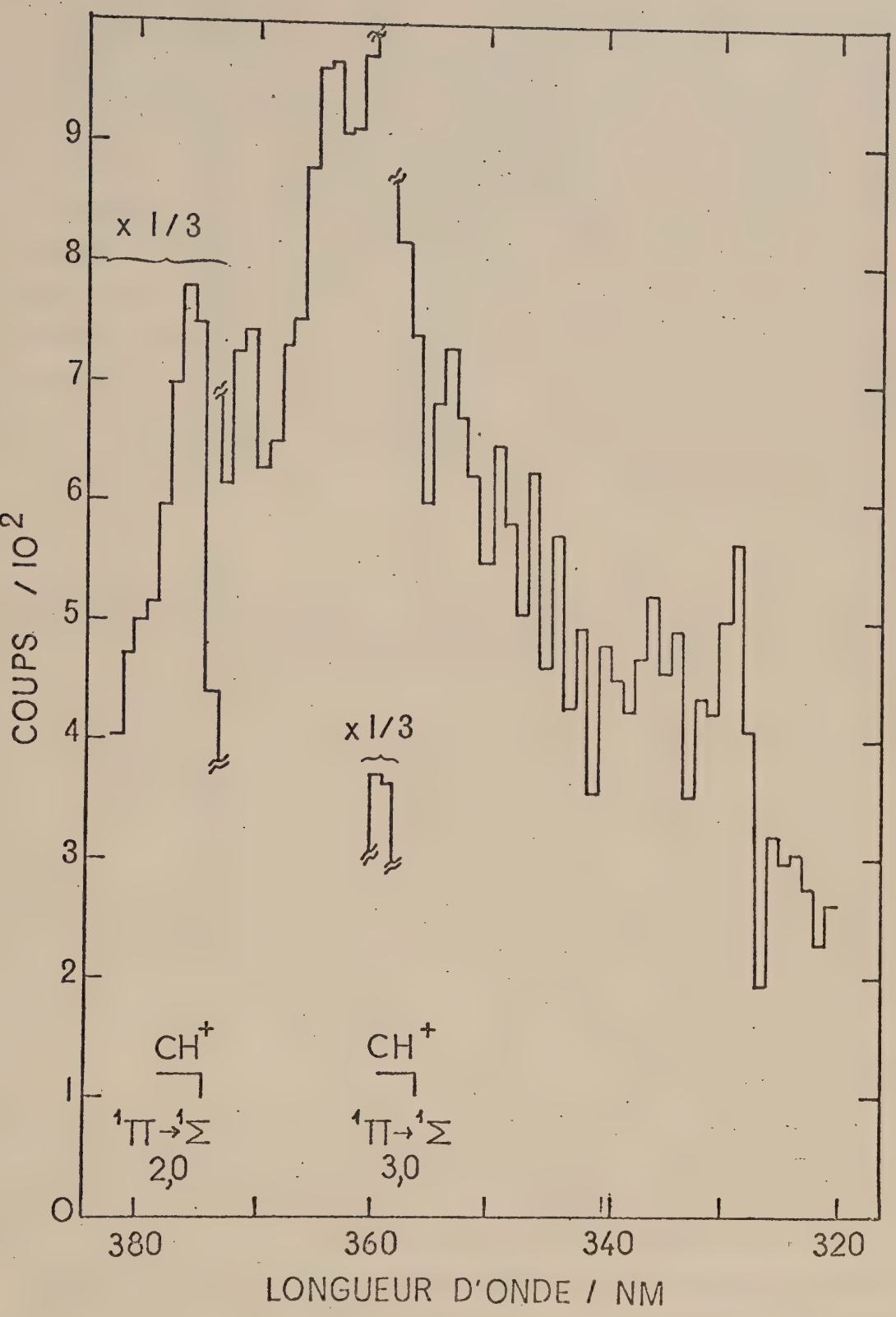


Figure 17: Spectre d'émission consécutif au transfert de charge He^+/C_2H_2

Pressions partielles: He = $2,4 \times 10^{-2}$ Torr
$C_2H_2 \sim 2 \times 10^{-4}$ Torr
Courant électronique moyen: 4×10^{-6} A à 95 eV
Temps de comptage par lecture: 9s dans chacun des canaux A et B
Résolution spectrale: 1nm


COUPS / 10^3
LONGUEUR D'ONDE / NM
x1/3
CH
CH+
CH+
CH
2Δ→2Π
1Π→1Σ
1Π→1Σ
2Σ-→2Π
Δv=0
0,0
2,1
1,0
0,0


x 1/3
x 1/3
COUPS / 10^2
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
CH^+
$^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$
2,0
CH^+
$^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$
3,0
380
360
340
320
LONGUEUR D'ONDE / NM

de potentiel des deux états X et A, G" (1) et G" (0) énergies des niveaux v" = 1 et v"=0 de l'état inférieur $X\,^1\Sigma^+$, les énergies T_{00} et T_{01} des transitions (0-0) et (0-1) étant mesurées expérimentalement et G' (0) l'énergie du niveau v'=0 de l'état supérieur $A\,^1\Pi$ étant connue. Par différence des deux équations (20), on obtient la seule valeur G" (1) - G"(0) donnée dans les tables [12] . D'après la formule (19), cette différence vaut $\omega_e" - 2\omega_e x_e"$ et ne suffit donc pas à calculer les constantes moléculaires $\omega_e"$ et $\omega_e x_e"$ de l'état $X\,^1\Sigma^+$ de CH^+. Pour calculer ces constantes,il faudrait soit observer un niveau supplémentaire v" = 2 dans CH^+, soit connaître la même différence G"(1)-G"(0) dans l'isotope CD^+ pour lequel les ω_e et $\omega_e x_e$ ne diffèrent que par un facteur de racine carrée de masse réduite et de masse réduite respectivement: c'est ce que nous avons fait ici:

3 - 2.2. DETERMINATION DES CONSTANTES MOLECULAIRES ω_e ET $\omega_e x_e$ DE L'ETAT FONDAMENTAL DE CH^+ (CD^+)

Pour résoudre le système de deux équations à deux inconnues

$$\begin{cases} G"_H\,(1) - G"_H\,(0) = \omega_e - 2\,\omega_e x_e = 2739{,}70\ \text{cm}^{-1} \\ G"_D\,(1) - G"_D\,(0) = \sqrt{\mu} \times \omega_e - 2\,\mu\omega_e x_e \end{cases} \qquad (21)$$

il faut connaître la différence $G"_D(1) - G"_D(0) = T_{00} - T_{01}$. En fait, on mesure expérimentalement les longueurs d'onde des têtes de bandes 0-0 et 0-1, sur un spectre enregistré à la résolution de 0,4 nm :

$$\lambda_{01}\ (\text{lue}) = (459{,}63 \pm 0{,}04)\ \text{nm}$$
$$\lambda_{00}\ (\text{lue}) = (420{,}35 \pm 0{,}04)\ \text{nm}$$

La marge d'erreur représente l'incertitude sur la lecture de la longueur d'onde (± 0,01 nm), l'erreur possible sur le choix du pas donnant la tête de bande, et tient compte aussi de la largeur de ce pas (la tête se situe entre le début du pas choisi et le début du suivant) (± 0,026 nm). D'après le profil de la raie d'hélium représenté sur la figure 18, on sait que le décalage entre la longueur d'onde lue correspondant au pied de la raie (ou de la tête de bande) et la longueur d'onde vraie de la raie (ou de la tête de bande) est de 388,925-388,865= 0,06 nm. Il faut également tenir compte de la différence des indices de

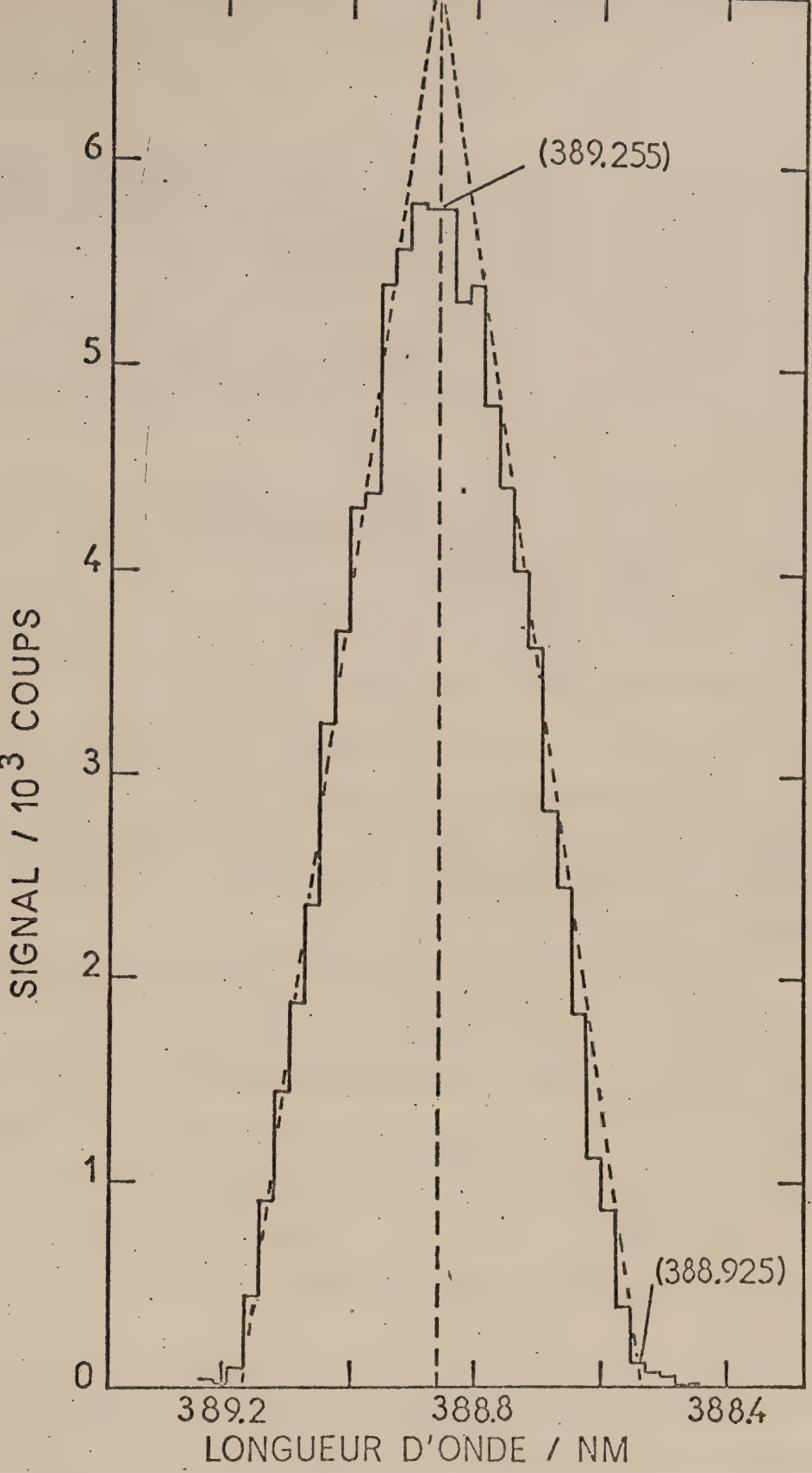


Figure 18: Profil spectral de la raie d'hélium à 388,865 nm ($3^3P \rightarrow 2^3S$). Les abscisses représentent les longueurs d'onde vraies, et les nombres entre parenthèses les longueurs d'onde lues.

Pression: He $\approx 10^{-2}$ Torr

Courant électronique moyen: $2{,}5 \times 10^{-6}$ A à 95 V

Temps de comptage par lecture: 9s

Résolution spectrale: 0,36 nm.

réfraction de l'air et du vide dans lequel on doit calculer T_{00} et T_{01} : la correction à apporter : $\Delta\lambda = \lambda(\text{vide}) - \lambda(\text{air})$ est déduite de l'interpolation des données de (97). On a donc finalement :

$$\lambda_{01}\ (\text{vraie, vide}) = 459,627 - 0,06 + 0,1285$$
$$= (459,70 \pm 0,036)\ \text{nm}$$

$$\lambda_{00}\ (\text{vraie, vide}) = 420,350 - 0,06 + 0,118$$
$$= (420,41 \pm 0,04)\ \text{nm}\ .$$

En termes d'énergie, on obtient :

$$E_{01} = \frac{1}{\lambda_{01}} = (21753,3 \pm 1,9)\ \text{cm}^{-1}$$

$$E_{00} = \frac{1}{\lambda_{00}} = (23786,3 \pm 2,3)\ \text{cm}^{-1}$$

Les énergies E étant les énergies correspondant aux têtes de bandes 0-1 et 0-0, elles sont par conséquent différentes des énergies réelles T de ces transitions. Ne connaissant pas ce décalage, on est amené à faire la supposition que la différence entre $(E_{00}-E_{01})$ et $(T_{00}-T_{01})$ est la même dans les deux isotopes : dans CH^+, on a, d'après (12) :

$$\Delta E = E_{00}-E_{01} = (422,256 + 0,118)^{-1} - (477,592 + 0,1335)^{-1}$$
$$= 2728,05\ \text{cm}^{-1}$$

et $\Delta T = T_{00}-T_{01} = G''(1) - G''(0) = 2739,70\ \text{cm}^{-1}$

Soit $\Delta T - \Delta E = 2739,70 - 2728,05 = 11,65\ \text{cm}^{-1}$.

Pour CD^+, on suppose donc que $\Delta T = \Delta E + 11,65\ \text{cm}^{-1}$:

$$\Delta T = (2033,0 \pm 4,2) + 11,65 = (2044,65 \pm 4,2)\ \text{cm}^{-1}$$

Le système d'équations (21) s'écrit donc :

$$\begin{cases} \omega_e - 2\omega_e x_e = 2739,7\ \text{cm}^{-1} \\ \sqrt{\mu}\,\omega_e - 2\mu\omega_e x_e = (2044,65 \pm 4,2)\ \text{cm}^{-1} \end{cases}$$

La résolution de ce système donne :

et

$\omega_e(H) = (2910 \pm 21)\ \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e(H) = (85 \pm 11)\ \text{cm}^{-1}$
$\omega_e(D) = (2137 \pm 15)\ \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e(D) = (46 \pm 6)\ \text{cm}^{-1}$

Les valeurs pour $CH^+(X^1\Sigma^+)$ sont proches de celles de l'état fondamental de CH dont la distance internucléaire et la constante rotationnelle B_e

sont voisines [12] : $r_e(CH) = 0,112$ nm et $r_e(CH^+) = 0,113$ nm ; $B_e(CH) = 14,448\ cm^{-1}$ et $B_e(CH^+) = 14,178\ cm^{-1}$.

Elles sont beaucoup plus éloignées des valeurs théoriques calculées par Moore et al. [98] : $\omega_e = 2780\ cm^{-1}$, $\omega_e x_e = 73\ cm^{-1}$; mais ces valeurs théoriques rendent mal compte de la différence $\Delta G_H(H) = G''(1) - G''(0) = 2740\ cm^{-1}$ observé (2635 calculé par Moore).

Des équations (20), on peut déduire une valeur de T_e : d'après Rosen [12] , l'énergie T_{00} de la transition 0-0 de $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ de CH^+ est $23596,94\ cm^{-1}$, et on calcule l'énergie du niveau v' = 0 de l'état $A^1\Pi$ connaissant $\omega_e = 1865,35\ cm^{-1}$ et $\omega_e x_e = 115,85\ cm^{-1}$ [12] : $G'_H(0) = 903,71\ cm^{-1}$. Les constantes déterminées ci-dessus donnent $G''_H(0) = (1434 \pm 13)\ cm^{-1}$

D'où $T_e = T_{00} - G'_H(0) + G''_H(0)$

$= 23596,94 - 903,71 + (1434 \pm 13)$, soit

$$T_e = (24127 \pm 13)\ cm^{-1} \quad \text{ou} \quad T_e = (2,991 \pm 0,002)\ eV$$

Cette valeur est en bon accord avec les valeurs expérimentales ou calculées, dont on ne sait pas comment elles ont été obtenues : $24145\ cm^{-1}$ donné par Herzberg [43] , $24052\ cm^{-1}$ par Read et al. [99] et $24085\ cm^{-1}$ par Botterud et al. [100] . Par contre la valeur obtenue lors de calculs ab initio par Green et ses collaborateurs [101] : $24551\ cm^{-1}$, en est très éloignée.

3 - 3.3. FACTEURS DE FRANCK-CONDON, RAPPORTS DE BRANCHEMENT

Grâce au programme de Morse déjà cité, nous avons calculé les facteurs de Franck-Condon de la transition $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ de CH^+ et CD^+, en employant les constantes moléculaires données par Rosen [12] pour l'état $A^1\Pi$ et celles déterminées au paragraphe 3-2.2. pour l'état $X^1\Sigma^+$. Les résultats des calculs (pour J = 0) sont donnés dans le tableau 12. La marge d'erreur indiquée résulte des incertitudes sur ω_e et $\omega_e x_e$ de $X^1\Sigma^+$. Pour CH^+ , nous avons porté également dans le tableau 12 les facteurs de F.C. théoriques calculés par Green et al. [101] . On constate l'excellent accord de ces calculs avec nos résultats. Les longueurs d'onde correspondant aux énergies de transitions, les r- centroïds et les rapports de branchement

Tableau 12 : Facteurs de Franck-Condon et rapports de branchement de CH^+ et CD^+ ($A \rightarrow X$)

a) CH^+

v' \ v''	0	1	2	3	4
0	423,8 0,1201 0,665 $0,642^{+0,005}_{-0,007}$ 0,74	479,5 0,1369 0,262 $0,2817^{-0,0003}_{+0,0002}$ 0,22	546,8 0,1498 0,062 $0,067^{-0,004}_{+0,003}$ 0,04	629,4 0,1643 0,009 $0,009^{-0,002}_{+0,002}$ 0	732,2 0,1787 0,001 $0,0008^{-0,0003}_{+0,0004}$ 0
1	396,3 0,1102 0,249 $0,250^{-0,002}_{+0,003}$ 0,42	444,6 0,1252 0,175 $0,14^{+0,01}_{-0,01}$ 0,17	502,0 0,1420 0,334 $0,35^{+0,01}_{-0,01}$ 0,29	570,8 0,1546 0,178 $0,198^{-0,008}_{+0,006}$ 0,11	654,0 0,1685 0,051 $0,05^{-0,01}_{+0,01}$ 0,02
2	375,5 0,1009 0,062 $0,075^{-0,002}_{+0,001}$ 0,18	418,5 0,1175 0,259 $0,248^{+0,003}_{-0,003}$ 0,43	469,0 0,1437 0,000 $0,003^{-0,002}_{+0,004}$ 0	528,5 0,1482 0,167 $0,18^{+0,04}_{-0,03}$ 0,16	599,1 0,1601 0,256 $0,29^{+0,02}_{-0,01}$ 0,17
3	359,7 0,0923 0,015 $0,0218^{-0,0008}_{+0,0008}$ 0,09	399,0 0,1104 0,139 $0,157^{-0,003}_{+0,003}$ 0,45	444,6 0,1241 0,068 $0,067^{+0,012}_{-0,012}$ 0,14	497,7 0,1415 0,098 $0,106^{-0,014}_{+0,012}$ 0,16	559,8 0,1597 0,000 $0,01^{+0,01}_{-0,01}$ 0,01
4	347,9 0,0845 0,005 $0,0068^{-0,0003}_{+0,0004}$ 0,04	384,6 0,1044 0,071 $0,078^{-0,003}_{+0,003}$ 0,36	426,8 0,1193 0,100 $0,108^{+0,005}_{-0,007}$ 0,36	475,5 0,1413 0,012 $0,006^{-0,005}_{+0,006}$ 0,01	531,9 0,1491 0,055 $0,09^{+0,02}_{-0,02}$ 0,16
5	339,6 0,0777 – $0,0023^{-0,0001}_{+0,0002}$ 0,02	374,4 0,0996 – $0,036^{-0,002}_{+0,002}$ 0,27	414,3 0,1153 – $0,0854^{+0,0004}_{-0,0014}$ 0,48	460,0 0,1236 – $0,05^{+0,005}_{-0,004}$ 0,02	512,5 0,1448 – $0,065^{-0,006}_{+0,003}$ 0,19

b) $\underline{CD^+}$

v' \ v''	0	1	2	3	4
0	421,2 0,1194 $0,569^{+0,005}_{-0,005}$ 0,65	460,9 0,1319 $0,316^{+0,001}_{-0,001}$ 0,28	506,6 0,1421 $0,094^{-0,002}_{+0,003}$ 0,06	559,3 0,1525 $0,018^{-0,002}_{+0,002}$ 0,01	620,7 0,1629 $0,0023^{-0,0006}_{+0,0007}$ 0
1	400,3 0,1118 $0,288^{-0,002}_{+0,001}$ 0,43	435,9 0,1225 $0,074^{+0,007}_{-0,011}$ 0,09	476,5 0,1358 $0,317^{+0,012}_{-0,013}$ 0,28	522,9 0,1457 $0,226^{-0,003}_{+0,002}$ 0,15	576,2 0,1558 $0,077^{-0,009}_{+0,010}$ 0,04
2	383,1 0,1044 $0,099^{-0,002}_{+0,002}$ 0,20	415,7 0,1167 $0,238^{+0,004}_{-0,004}$ 0,38	452,4 0,1325 $0,018^{-0,005}_{+0,007}$ 0,02	493,9 0,1402 $0,12^{+0,03}_{-0,02}$ 0,11	541,3 0,1496 $0,27^{+0,02}_{-0,02}$ 0,19
3	369,0 0,0971 $0,0305^{-0,0008}_{+0,0009}$ 0,10	399,1 0,1107 $0,183^{-0,002}_{+0,003}$ 0,46	432,9 0,1207 $0,053^{+0,010}_{-0,010}$ 0,10	470,8 0,1348 $0,126^{-0,010}_{+0,008}$ 0,19	513,6 0,1523 $0,001^{+0,006}_{-0,001}$ 0
4	357,5 0,0899 $0,0093^{-0,0004}_{+0,0004}$ 0,04	385,8 0,1050 $0,098^{-0,003}_{+0,003}$ 0,35	417,2 0,1165 $0,127^{+0,006}_{-0,007}$ 0,36	452,3 0,1348 $0,007^{-0,004}_{+0,007}$ 0,02	491,6 0,1398 $0,10^{+0,01}_{-0,02}$ 0,17
5	348,3 0,0827 $0,0029^{-0,0002}_{+0,0002}$ 0,02	375,0 0,0998 $0,046^{-0,002}_{+0,002}$ 0,24	404,6 0,1122 $0,1210^{-0,0002}_{+0,0005}$ 0,49	437,6 0,1197 $0,014^{+0,008}_{-0,006}$ 0,05	474,3 0,1359 $0,077^{-0,010}_{+0,007}$ 0,20

Pour chaque bande(v',v''), la première entrée donne l'énergie de la transition en nm, la seconde le r-centroïd $\bar{r}$ en nm, la troisième le facteur de Franck-Condon calculé par Green et al. [101] pour CH^+, l'avant-dernière le facteur de Franck-Condon obtenu ici, et la dernière donne le rapport de branchement calculé à partir des facteurs de F.C. obtenus ici.

correspondants calculés dans l'approximation $\bar{R}_e$ = constante, sont aussi rassemblés dans le tableau 12. On remarque que les transitions vers le niveau inférieur v" = 2 n'ont pas de rapports de branchement très défavorables à partir de v' = 1 et v' $\geq$ 3. Puisque les bandes 3-1 et 4-1 ont déjà été observées (12) , on se demande pourquoi les bandes 3-2 et surtout 4-2 ne l'ont jamais été. Une explication possible est que le moment de transition électronique $\bar{R}_e$ décroît quand le r-centroïd augmente, comme le suggèrent Brzozowski et al. (102) .

Si cette hypothèse est correcte, on pourrait attribuer le pic intense à 357,7 nm dans CH^+ (367,0 nm dans CD^+) à la transition 3-0 de CH^+/CD^+, jamais encore observée.Malheureusement, la bande 3-1 qui serait plus intense (probablement même dans l'hypothèse ci-dessus), qui pourrait confirmer cette attribution est confondue avec la bande (1-0) dans CH^+ et CD^+, sur le spectre de la figure 17.

La variation de $\bar{R}_e$ ne pourrait être établie que sur des spectres à plus grande résolution, étant donné le recouvrement intense des différents systèmes de bandes. Il faudrait d'ailleurs envisager également la possibilité de variation des facteurs de F.C. avec le nombre quantique rotationnel, qui peut être non négligeable dans CH^+ (103) .

3 - 3.4. MECANISMES DE FORMATION DES PRODUITS DU TRANSFERT DE CHARGE

La formation des états électroniques excités observés pour CH^+ et CH étant très légèrement exothermique pour le niveau de vibration le plus bas v = 0, il est intéressant de déterminer quels sont les niveaux vibrationnels accessibles pour comparaison avec les résultats expérimentaux. En utilisant la formule (19) et les constantes moléculaires données dans Rosen (12) , on trouve que les niveaux supérieurs se situant au dessous de 24,6 eV sont :

- les niveaux v' = 3 de l'état $A^2\Delta$ dans CH ($\Delta E = 0,049 \pm 0,012$ eV) et v' = 4 dans CD ($\Delta E = 0,102 \pm 0,012$ eV).
- les niveaux v' = 1 de l'état $B^2\Sigma^-$ dans CH ($\Delta E = 0,51 \pm 0,01$ eV) et dans CD ($\Delta E = 0,57 \pm 0,01$ eV)

- les niveaux v' = 0 de l'état $C^2\Sigma^+$ dans CH ($\Delta E = 0,115 \pm 0,012$ eV) et dans CD ($\Delta E = 0,072 \pm 0,012$ eV)
- tous les niveaux de l'état $A^1\Pi$ de CH^+ et CD^+.

Pour l'état $A^2\Delta$ de CH/CD, seules les séquences $\Delta v = 0$ ont des facteurs de F.C. favorables (rapports de branchement = 1) (104) . Malheureusement, les espacements vibrationnels des trois premiers niveaux v = 0 à 2 sont pratiquement égaux dans les deux états et les énergies des transitions 0-0 , 1-1 et 2-2 sont très voisines. La résolution utilisée ici ne permet donc pas de savoir quels sont les niveaux peuplés. Pour la transition $B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi$ de CH/CD, ce sont également les rapports de branchement des bandes 0-0 et 1-1 qui sont de loin les plus favorables. Si l'on observe effectivement les bandes 0-0 dans les deux isotopes, il est très difficile de dire si les bandes 1-1 sont présentes ou non (voir figure 17). L'état C de CH et CD n'a pas été observé.

Quant à l'état $A^1\Pi$ de CH^+/CD^+, on identifie avec certitude les niveaux v' = 0 à 2, et peut être le niveau v' = 3. Il a été vérifié que le potentiel d'apparition des pic attribué à la bande 3-0 est le même que celui de la bande 0-0 $A \rightarrow X$ de CH (à savoir 24,5 $\pm$ 0,5)eV, et que cette émission a bien les ions He^+ pour précurseurs.

Il ne nous est donc pas possible pour le moment de préciser un ordre de préférence des populations des niveaux vibrationnels des états observés.

Le diagramme de corrélation des niveaux de $C_2H_2^+$ avec les fragments $(C_2H, H)^+$ et (CH^+, CH), établi par Fayard (88) ne s'étendant que jusque vers 21 eV, il ne permet pas de savoir quels états électroniques de l'ion primaire $C_2H_2^+$ corrélant avec les fragments observés peuvent être formés dans le transfert de charge He^+/C_2H_2. On imagine cependant que dans le cadre du modèle de saut d'électron, une distorsion par polarisation devrait encore une fois être impliquée pour expliquer la formation de ces états probablement très répulsifs avec des facteurs de F.C. favorables.

3 - 3.5. CONCLUSION :

La connaissance du diagramme de corrélation des états de $C_2H_2^+$ d'énergie supérieure à 21 eV est nécessaire à la poursuite de l'étude du mécanisme du transfert de charge He^+/C_2H_2 (C_2D_2), dont la formation des fragments CH^+ + CH (CD^+ + CD) fournit un deuxième exemple (avec l'état C de l'azote) de réaction quasi-résonnante. La détermination des constantes moléculaires de l'état fondamental de CH^+ illustre ici les possibilités d'application de la méthode de détection optique. L'enregistrement de spectre à plus grande résolution permettra également de préciser si le critère de résonance s'applique aux populations vibrationnelles des états observés ici.

3 - 4. AUTRES SYSTÈMES

Aucune émission d'intensité mesurable n'ayant pu être détectée ici lors de l'étude d'autres transferts de charge simples, nous allons essayer d'en donner les principales raisons dans ce paragraphe.

Nous avons calculé une limite inférieure de la constante de vitesse d'un transfert de charge au delà de laquelle la sensibilité de l'appareil ne nous permettrait pas d'observer d'émissions. En admettant que l'on puisse encore observer une bande dont l'intensité serait deux fois plus faible que celle observée pour l'état C (figure 6), et en supposant une répartition spectrale semblable à celle de cet état, on obtient, en utilisant les résultats de (20), la valeur inférieure $k = 10^{-11}$ cm^3/s au delà de laquelle on ne pourra espérer observer une émission vers 190 nm. Le facteur de réponse du système de détection variant d'un facteur 100 entre 190 et 400 nm, on déduit une valeur limite $k = 10^{-13}$ cm^3/s au delà de laquelle on n'observera pas d'émission vers 400 nm.

3 - 4.1. NEON-AZOTE

Le potentiel d'ionisation du néon étant 21,5 eV (33), il est possible énergétiquement de peupler les niveaux inférieurs à v'=11 de l'état $B\ ^2\Sigma_u^+$ de N_2^+. La constante de vitesse du transfert de charge thermique $Ne^+ + N_2$ étant inférieure à 10^{-14} cm^3/s (105), on comprend que l'on ne puisse observer d'émission consécutive à ce transfert de charge.

3 - 4.2. HELIUM ET NEON - CO

CO est isoélectronique de N_2, d'où l'intérêt de son étude. Le transfert de charge $He^+ + CO$ est essentiellement dissociatif: Laudenslager et ses collaborateurs donnent $k=(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-9}$ cm^3/sec avec la distribution suivante: $C^+ \geq 98\%$ $CO^+ \leq 2\%$ $O^+ \leq 1\%$ (4). On obtient donc $k(CO^+) \leq 3 \times 10^{-11}$ cm^3/s. Puisque aucune émission n'a été observée, on peut penser que plusieurs états de CO^+ sont peuplés et que la répartition spectrale est beaucoup plus large que pour l'état C de N_2^+.

La constante de vitesse du transfert de charge $Ne^+ + CO$ est inférieure à 10^{-13} cm^3/s (106). Les émissions de l'état B de CO^+ dont les niveaux $v' \leqslant 10$ sont énergétiquement peuplables, ne sont donc pas détectables vers 250 nm.

3 - 4.3. HELIUM ET NEON - O_2

La constante de vitesse du transfert de charge total $He^+ + O_2$ est $(1,0 \pm 0,1) cm^3/s$ (4,26,107). Laudenslager et al. (4) donne la répartition $O^+ \geqslant 93\%$, $O_2^+ \leqslant 7\%$. On obtient donc $k(O_2^+) \leqslant 7 \times 10^{-11} cm^3/s$. Si l'état $C\ ^4\Sigma_u^-$ était peuplé comme on s'y attend puisque sa formation est quasi-résonnante dans le niveau v'=0 (ΔE = 0,011 eV (108a) , les émissions provenant de cet état serait difficilement détectables vers 200 nm. D'autre part, aucune émission de l'état $B\ ^2\Sigma_g^-$ n'a encore été observée à notre connaissance (voir courbes de potentiel dans réf.(108b)) . L'état $b\ ^4\Sigma_g^-$ qui pourrait aussi être peuplé dans le transfert de charge émet en dehors de la zone de longueurs d'onde qui nous est accessible ($\lambda > 499$ nm). Quant à l'état $A\ ^2\Pi_u$ qui peut émettre vers le fondamental $X\ ^2\Pi_g$ ($600 < \lambda < 200$ nm), sa formation est très exothermique.

Les mêmes remarques concernant les états B, b et A s'appliquent dans le cas du transfert de charge $Ne^+ + O_2$, dont la constante de vitesse totale est $k = 6 \times 10^{-11}$ cm^3/s (106, 107), avec $k(O_2^+) \approx 5 \times 10^{-12} cm^3/s$.

3 - 4.4. HELIUM ET NEON-AMMONIAC

Kim et Huntress ont mesuré la constante de vitesse totale du transfert de charge He^+/NH_3: (47)

$$k = (2,2 \pm 0,1) \times 10^{-9} cm^3/s$$

ainsi que la distribution des produits

$NH_2^+ = 80\%$ $NH_3^+ = 12\%$ $NH^+ = 8\%$.

Le seul ion dont on connaisse quelques systèmes d'émission est l'ion NH^+. Malheureusement, celui-ci ne peut être formé énergétiquement que dans son état fondamental. Aucune émission d'origine inconnue n'a par ailleurs été observée.

Pour le transfert de charge Ne^+/NH_3, seule la constante de vitesse $k=2,0 \times 10^{10} cm^3/s$ a été mesurée (107). La formation des fragments $H^+ + NH_2^*$ n'étant observée ici ($\tilde{A}\ ^2A_1 \rightarrow \tilde{X}\ ^2B_1$ vers 430 nm), on conclut que les ions H^+ doivent constituer une très faible proportion des produits du transfert de charge Ne^+/NH_3, comme dans le cas He^+/NH_3.

3 - 4.5 HELIUM ET NEON - ETHYLENE

Kim et Huntress (47) donnent la constante de vitesse du transfert de charge He^+/C_2H_4:

$k= (3,4 \pm 0,2) \times 10^{-9} cm^3/s$, avec la distribution $C_2H_2^+ = 64\%$, $C_2H^+ = 13\%$, $CH_2^+ = 12\%$, $C_2H_4^+ = 7\%$, $C_2H_3 = 5\%$.

Les états électroniques et les systèmes d'émission de ces ions polyatomiques sont très mal ou pas du tout connus. Nous n'avons observé aucune émission d'origine inconnue, de même qu'à la suite du transfert de charge Ne^+/C_2H_4. Cela peut être dû à la grande distribution possible de l'énergie d'excitation sur les divers modes de vibration de tous ces ions.

IV - CONCLUSION GENERALE

Pour les trois systèmes étudiés ici, la méthode optique utilisée permet d'obtenir des informations spectroscopiques intéressantes: spectre d'émission et durée de vie approximative d'un état de N_2^+ inconnu, rapports de branchement de la transition $A \rightarrow X$ de OH^+/OD^+, constantes moléculaires de l'état fondamental de CH^+/CD^+.
Par contre, les mécanismes des transferts de charge sont encore loin d'être complétement connus: dans le modèle de mécanisme par saut d'électron, on peut expliquer la formation des états C et Z de N_2^+ mais on ne sait pas ce que deviendrait alors l'exothermicité de la réaction de formation de l'état B. Pour cet état, on a montré que l'on peut rendre compte de la distribution vibrationnelle non F.C. dans le cadre du modèle de Lipeles. Pour expliquer la formation des fragments observés dans le transfert de charge He^+/H_2O (D_2O) par un mécanisme résonnant, on propose deux étapes primaires possibles pour la formation des ions H_2O^+ (D_2O^+), dont l'une requiert la vérification du modèle de Lipeles et l'autre la non-conservation du spin. Cependant, on ne peut expliquer, dans ce modèle, le pourcentage relativement grand d'ions H_2O^+ observé en R.C.I., et dont la formation est très exothermique.

Il est clair que dans tous les cas, les deux facteurs jouant le rôle le plus important semblent être:

- l'exothermicité de la réaction de formation de l'état.
- les facteurs de Franck-Condon d'excitation de cet état.

Deux autres facteurs qui pourraient également entrer en jeu sont le fait que l'état formé soit doublement excité ou non, et la règle de conservation de spin. Mais aucun exemple qui permettrait de le montrer n'a encore été étudié.

Dans chacun des cas étudiés, la mesure de l'énergie cinétique des produits et le calcul de l'effet de polarisation de la molécule neutre par l'ion He^+ pourraient apporter des renseignements intéressants.

On conçoit aisément que nombreux sont les systèmes qu'il faudra encore étudier ($He^+ + H_2S/D_2S$, CS_2, HCl, HBr, etc ...) avant de conclure sur les problèmes posés:

- rôle de l'exothermicité
- mécanisme de la collision:
  - transfert de charge à courte ou longue distance
  - déformation de la cible, ou formation d'un état intermédiaire (cible + projectile)
  - conservation ou non du spin

  etc...

ANNEXE 1 : ANALYSE CINETIQUE

Supposons que les ions He^+ soient produits par les électrons avec un rendement constant : leur taux de production est

$$p(He) = \sigma_+ \; i \; l \; [He] = \text{constante}$$

avec σ_+, section efficace d'ionisation de l'hélium.
i courant électronique
l longueur du parcours des électrons
$[He]$ nombre d'atomes He par cm^3.

Supposons aussi que l'on soit dans les conditions optimales de travail de la cellule et donc que les ions He^+ ne disparaissent que par la réaction du transfert de charge :

$$He^+ + N_2 \xrightarrow{k} He + N_2^+$$

Dans un premier cycle où les électrons sont présents (cycle "on") (voir figure 3), on a pour He^+ :

$$He + \bar{e} \longrightarrow He^+_{on} + 2\,\bar{e}$$

$$He^+_{on} + N_2 \longrightarrow He + N_2^+$$

La variation de la concentration des ions He^+ s'écrit :

$$\frac{d\,[He^+_{on}]}{dt} = p\,(He) - k\,[He^+]_{on}\,[N_2]$$

La concentration $[N_2]$ pouvant être considérée constante dans le temps, l'intégration de cette équation donne :

$$[He^+]_{on} = \frac{1}{k\,[N_2]} \left\{ p\,(He) - K\exp(-k\,[N_2]\,t) \right\}$$

A $t = 0$, on a $[He^+]_{on} = 0$ si ce premier cycle se situe à la suite d'un cycle dépiégé. On détermine la constante d'intégration K :

$$[He^+]^{t=0}_{on} = 0 = \frac{1}{k\,[N_2]} \left(p\,(He) - K \right)$$

d'où $K = p\,(He)$. On a finalement :

$$\boxed{[He^+]^{t}_{on} = \frac{p\,(He)}{k\,[N_2]} \left\{ 1 - \exp\,(-k\,[N_2]\,t) \right\}} \qquad (A1)$$

Pour $t \to \infty$, on vérifie que l'on a une concentration en He^+ stationnaire, égale à $\frac{p\ (He)}{k\ [N_2]}$,

correspondant au cas où il se forme autant de He^+ qu'il en disparaît

$(\frac{d\ [He^+]}{dt} = 0)$.

Pour le temps $t = \frac{T_e}{2}$ le plus souvent utilisé (15×10^{-6} seconde) (voir figure 3), le calcul montre que l'on est encore loin de cet état stationnaire : on a

$$[He^+]_{on}^{t = \frac{T_e}{2}} = \frac{p\ (He)}{k\ [N_2]} \left\{ 1 - \exp(-k\ [N_2]\ \frac{T_e}{2}) \right\} \qquad (A2)$$

Dans le cycle où les électrons sont absents (cycle "off"), les He^+ disparaissent uniquement par la réaction de transfert de charge :

$$He^+ + N_2 \xrightarrow{k} N_2^+ + He$$

On a donc

$$\frac{d\ [He^+]_{off}}{dt} = - k\ [He^+]_{off}\ [N_2]$$

dont l'intégration donne

$$[He^+]_{off} = K \exp\ (-k\ [N_2]\ t)$$

Pour déterminer la constante, on choisit une nouvelle échelle de temps telle que l'origine $t' = 0$ du cycle "off" corresponde à la fin $t = \frac{T_e}{2}$ du cycle "on".

$[He^+]_{off}^{t' = 0}$ est donc donné par la relation (A2).

On obtient donc

$$[He^+]_{off}^{t'} = \frac{p\ (He)}{k\ [N_2]} \left\{ 1 - \exp(-k\ [N_2]\ \frac{T_e}{2} \right\} \exp(-k\ [N_2]\ t') \qquad (A3)$$

Notons que pour $t' \to \infty$, $[He^+]_{off} \to 0$, mais que pour $t' = \frac{T_e}{2} =$ 15×10^{-6}s, $[He^+]_{off}$ n'est pas nul.

Soit un état excité de N_2^+ formé dans le transfert de charge, avec une constante de vitesse qui est une fraction de k. Deux cas sont possibles :

- soit cet état a une durée de vie courte et émet avec une constante de vitesse très supérieure au produit $k\,[N_2]$; on peut alors considérer que le signal observé pendant un temps d'observation t_2-t_1 n'est dû qu'aux espèces formées pendant ce temps. Dans ce cas, la concentration instantanée de ces espèces est proportionnelle à celle des He^+, la constante de proportionnalité étant égale au rapport de la constante de vitesse totale de disparition des He^+ et de la constante de vitesse de la réaction des He^+ donnant lieu à l'état considéré. C'est le premier cas étudié ci-dessous, valable pour l'état C de N_2^+ par exemple.

- soit l'état a une durée de vie longue de telle sorte que sa constante de vitesse de désactivation (radiative ou non) est voisine de ou inférieure à $k\,[N_2]$: c'est le cas de l'état Z, pour qui il faut faire l'analyse détaillée du deuxième paragraphe ci-dessous.

1) ANALYSE SIMPLE

Dans la fenêtre d'observation $t_1 \rightarrow t_2$, on mesure un signal dans le cycle "off" qui est proportionnel à $[He^+]^{t_1}_{off} - [He^+]^{t_2}_{off}$

$$S = \frac{\alpha p\,(He)}{k\,[N_2]} \left\{1-\exp\left(-k\,[N_2]\,\frac{T_e}{2}\right)\right\} \left\{\exp(-k\,[N_2]\,t_1)-\exp(-k\,[N_2]\,t_2)\right\} \qquad (A4$$

Pour l'état C, si $\alpha' k$ est la constante de vitesse de production par les He^+, α vaut lui-même une fraction de α', puisque cet état est prédissocié.

Le facteur $\left\{1-\exp\left(-k\,[N_2]\,\frac{T_e}{2}\right)\right\} = 1-1+k\,[N_2]\,\frac{T_e}{2} - \frac{(k\,[N_2]\,T_e/2)^2}{2\,!} + \ldots$

varie en première approximation comme $k\,[N_2]\,\frac{T_e}{2}$ tant que $\frac{k\,[N_2]\,T_e/2}{2} \ll 1$.

Le facteur $\left\{\exp(-k\,[N_2]\,t_1) - \exp(-k\,[N_2]\,t_2)\right\}$

$$= 1 - k\,[N_2]\,t_1 + \frac{(k\,[N_2]\,t_1)^2}{2!} - \ldots - 1 + k\,[N_2]\,t_2 - \frac{(k\,[N_2]\,t_2)^2}{2!} + \ldots$$

$$= k\,[N_2]\,(t_2 - t_1) - \frac{(k\,[N_2])^2}{2!}\,(t_2^2 - t_1^2) + \ldots$$

varie en première approximation comme $k\,[N_2]\,(t_2-t_1)$ tant que $\frac{k\,[N_2]}{2}\,(t_2 + t_1) \ll 1$.

Dans ces deux conditions, satisfaites aux basses pressions d'azote ($< 10^{-3}$ Torr pour les temps utilisés : $\frac{T_e}{2} = 15 \times 10^{-6}$s, $t_1 = 5 \times 10^{-6}$s, $t_2 = 14 \times 10^{-6}$s) , on a :

$$S = p\,(He) \times k\,[N_2]\,\frac{T_e}{2}\,(t_2 - t_1) \qquad (A5)$$

Pour T_e, t_2 et t_1 fixes, S varie donc en première approximation linéairement avec la pression d'azote ou d'hélium : c'est bien ce qu'on observe pour de faibles pressions d'azote et de faibles courants électroniques.

Remarques : Le signal observé ΔS est en fait l'accumulation de N fois le signal S observé dans une séquence cycle "off" - piégé/cycle "off" - dépiégé. D'une part, toute séquence débutant à la fin d'un cycle dépiégé (voir figure 3), la concentration des He^+ au temps t = 0 est bien toujours nulle et les signaux S sont bien tous égaux quel que soit le numéro de la séquence. D'autre part, pour l'état C, aucun signal S n'existe dans le cycle dépiégé (mis à part le bruit de fond). On a donc bien ΔS_C observé = S donné par (A4).

2) ANALYSE COMPLETE

Pour tenir compte des espèces de longue durée de vie qui peuvent émettre pendant le temps d'observation alors qu'elles sont formées avant, et inversement, il faut connaître la variation exacte de la concentration de ces espèces en fonction du temps.

En supposant que ces espèces ne sont pas formées sous impact électronique direc comme c'est le cas pour l'état Z (dans le cas contraire, la correction ne serait qu'un terme constant de production), on a, dans le cycle "on" production de ces espèces par le transfert de charge avec une constante de vitesse βk ($\beta \leqslant 1$) et disparition par émission ou collisionsavec une constante de vitesse k_Z :

$$He^+ + N_2 \xrightarrow{\beta k} N_2^+ (Z) + He \qquad Z \xrightarrow{k_Z}$$

avec $k_Z = \frac{1}{\tau_Z} + k_q [M]$, k_q étant la constante de vitesse de désactivation collisionnelle et τ_Z la durée de vie naturelle de Z (en absence de collision).

On a donc $\frac{d [Z]_{on}}{dt} = \beta k [He^+]_{on} [N_2] - k_Z [Z]_{on}$

où $[He^+]_{on}$ est donné par la relation (A1) :

$$\frac{d [Z]_{on}}{dt} = \beta p (He) \left\{1 - \exp(-k [N_2] t)\right\} - k_Z [Z]_{on}$$

ce qui s'intègre par

$$[Z]_{on} = K \exp(-k_Z t) + \beta p(He) \left\{ \frac{1}{k_Z} - \frac{1}{k_Z - k [N_2]} \exp(-k [N_2] t) \right\}$$

A t = 0, on a bien sûr $[Z]_{on} = 0$:

$$0 = K + \beta p (He) \left\{ \frac{1}{k_Z} - \frac{1}{k_Z - k [N_2]} \right\}$$

d'où l'on déduit K, et l'on obtient

$$\boxed{[Z]_{on} = \frac{\beta p (He)}{k_Z} \left\{ 1 + \frac{k [N_2]}{k_Z - k [N_2]} \exp(-k_Z t) - \frac{k_Z}{k_Z - k [N_2]} \exp(-k [N_2] t) \right\}} \quad (A6)$$

Pour $t \to \infty$, on vérifie que $[Z]_{on} = \frac{\beta p (He)}{k_Z}$ qui représente une concentration stationnaire.

Dans le cycle "off", on a

$$He^+ + N_2 \xrightarrow{\beta k} Z + He$$

$$Z \xrightarrow{k_Z}$$

C'est à dire $\frac{d[Z]_{off}}{dt} = \beta k [He^+]_{off} [N_2] - k_Z [Z]$

où $[He^+]_{off}$ est donné par la relation (A3) :

$$\frac{d[Z]_{off}}{dt} = \beta p(He) \left\{1 - \exp(-k[N_2]\frac{T_e}{2})\right\} \exp(-k[N_2]t')$$

dont la solution est

$$[Z]_{off} = K\exp(-k_Z t') + \frac{\beta p(He)}{k_Z - k[N_2]} \left\{1 - \exp(-k[N_2]\frac{T_e}{2})\right\} \exp(-k[N_2]t')$$

A $t' = 0$, $[Z]_{off}^{t'=0}$ est donné par $[Z]_{on}$ à $t = \frac{T_e}{2}$.

On peut donc en déduire la constante K et finalement, on obtient :

$$[Z]_{off}^{t'} = \frac{\beta p(He)}{k_Z - k[N_2]} \left[\frac{1}{k_Z}\left\{\exp(-k_Z\frac{T_e}{2}) - 1\right\}\exp(-k_Z t') - \frac{1}{k[N_2]}\left\{\exp(-k[N_2]\frac{T_e}{2}) - 1\right\}\exp(-k[N_2]t')\right] \quad (A7)$$

Dans la fenêtre d'observation $t_2 \rightarrow t_1$, le signal est dû à la fraction des Z qui émettent pendant ce temps :

$$S_Z = \int_{t_1}^{t_2} \frac{1}{\tau_Z} [Z]_{off}^{t'} dt'$$

On obtient

$$S_Z = \frac{\beta p(He)\, k[N_2]}{\tau_Z (k_Z - k[N_2])} \left[\frac{1}{k_Z^2}\left\{\exp(-k_Z\frac{T_e}{2}) - 1\right\}\left\{\exp(-k_Z t_1) - \exp(-k_Z t_2)\right\} - \frac{1}{(k[N_2])^2}\left\{\exp(-k[N_2]\frac{T_e}{2}) - 1\right\}\left\{\exp(-k[N_2]t_1) - \exp(-k[N_2]t_2)\right\}\right] \quad (A8)$$

On peut vérifier que l'on retrouve $S_Z \rightarrow S_C$(A5) quand on fait $k_Z \gg k[N_2]$.

On a vu que les Z ne pouvaient pas être formés par les métastables He^* (voir paragraphe 3-1.1.). Dans le cycle dépiégé, on aura donc soit un signal dû à des Z formés par les He^+ durant le cycle "on" dans le cas où le dépiégeage ne joue pas sur Z ($k_Z < 10^6 s^{-1}$), soit aucun signal si le

dépiégeage joue aussi sur Z ($k_Z > 10^6 s^{-1}$). Ce signal étant donc faible ou nul, on considérera que le signal observé est bien donné par la relation (A8).

On a, en fonction des pressions, étudié les rapports

$$\left(\frac{C}{Z}\right) \Big/ \left(\frac{C}{Z}\right)_{N_2 \to 0} \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{C}{Z}\right) \Big/ \left(\frac{C}{Z}\right)_{He \to 0}$$

Le rapport $\frac{C}{Z} = \frac{\Delta S_C}{\Delta S_Z}$ vaut : $\frac{(A4)}{(A8)}$

$$\frac{C}{Z} = \frac{(\alpha/\beta) \times \tau_Z (k_Z - k[N_2])}{1 - \left(\frac{k[N_2]}{k_Z}\right)^2 \frac{\left\{\exp(-k_Z \frac{T_e}{2}) - 1\right\}\left\{\exp(-k_Z t_1) - \exp(-k_Z t_2)\right\}}{\left\{\exp(-k[N_2]\frac{T_e}{2}) - 1\right\}\left\{\exp(-k[N_2]t_1) - \exp(-k[N_2]t_2)\right\}}} \qquad (A9)$$

Quand $[N_2] \to 0$, on a $k_Z = k_Z^{He} = \frac{1}{\tau_Z} + k_{He}[He]$

et la limite de ce rapport est :

$$\left(\frac{C}{Z}\right)_{N_2 \to 0} = \frac{(\alpha/\beta) \times (1 + k_{He}[He])}{1 - \left(\frac{1}{k_Z^{He}}\right)^2 \frac{\left\{\exp(-k_Z^{He} T_e/2) - 1\right\}\left\{\exp(-k_Z^{He} t_1) - \exp(-k_Z^{He} t_2)\right\}}{T_e(t_1 - t_2)/2}} \qquad (A$$

Quand $[He] \to 0$, on a $k_Z = k_Z^{N_2} = \frac{1}{\tau_Z} + k_{N_2}[N_2]$ et la limite du rapport (A9) est :

$$\left(\frac{C}{Z}\right)_{He \to 0} = \frac{(\alpha/\beta) \times (1 + k_{N_2}[N_2])}{1 - \left(\frac{k[N_2]}{k_Z^{N_2}}\right)^2 \frac{\left\{\exp(-k_Z^{N_2} \frac{T_e}{2}) - 1\right\}\left\{\exp(-k_Z^{N_2} t_1) - \exp(-k_Z^{N_2} t_2)\right\}}{\left\{\exp(-k[N_2]\frac{T_e}{2}) - 1\right\}\left\{\exp(-k[N_2]t_1) - \exp(-k[N_2]t_2)\right\}}} \qquad (A1$$

ANNEXE 2 : CALIBRATION DU SYSTEME DE DETECTION OPTIQUE

L'efficacité du système de détection optique varie avec la longueur d'onde, de telle sorte que les intensités mesurées doivent être corrigées pour obtenir les intensités réelles d'un facteur k_λ :

$$k_\lambda = \frac{I_\lambda \text{ (obs)}}{I_\lambda \text{ (réelle)}}$$

Pour établir cette courbe de réponse $k_\lambda = f(\lambda)$, nous avons utilisé la méthode des rapports de branchement étendue aux molécules diatomiques (109,110) , dont le principe est le suivant:

Dans l'hypothèse où R_e est constant, le rapport théorique des intensités de deux transitions vibrationnelles de même niveau supérieur v' est donné par la relation (9)

$$R_{th}(v') = \frac{I(v'v'')}{I(v'w'')} = \frac{b_{v'v''}}{b_{v'w''}}$$

Le rapport expérimental correspondant: $R_{exp}(v')$, est obtenu en estimant les intensités relatives des bandes v'v'' et v'w'' observées dans le spectre d'émission consécutif à l'impact électronique, à condition toutefois que l'une des deux bandes ne soit pas soumise à des phénomènes d'autoabsorption. Le rapport $R_{exp}(v') / R_{th}(v')$ donne alors le facteur de réponse relatif $k_{v'v''}/k_{v'w''}$.

Pour pouvoir comparer les intensités des transitions provenant des divers niveaux vibrationnels supérieurs v',il faut connaître leurs populations $N_{v'}$, c'est-à-dire leur probabilité d'excitation. Celles-ci n'étant connues que pour une excitation électronique directe, les spectres doivent être enregistrés dans des domaines linéaires en pression et en intensité du courant d'électrons pour éviter tout processus d'excitation secondaire.

On obtient ainsi un ensemble de facteurs k_λ relatifs pour chaque transition électronique (voir tableau A1). Un facteur de renormalisation approprié permet alors de placer tous les points sur la même courbe $k_\lambda = f(\lambda)$. Pour couvrir le domaine entier de longueurs d'onde, on a

utilisé ici les sept transitions électroniques citées dans le tableau A1. Excepté pour la transition $C \rightarrow X$ de N_2^+, tous ces spectres résultent d'excitation par impact électronique. Les barres d'erreur que l'on pourrait porter sur la courbe (figure 4) seraient dues en quasi-totalité au choix possible entre les intensités théoriques calculées par les différents auteurs (tableau A1, références (107 à 112)).

Pour le deuxième système négatif de N_2^+, on a utilisé les spectres de transfert de charge $He^+ + {}^{14}N_2$ et ${}^{15}N_2$ (voir chapître III.1): le rapport

$$\frac{I\ (\Delta v = -6)}{I\ (\Delta v = -7)}$$

mesuré peut être comparé avec un rapport théorique calculé à partir des résultats de la référence (24). On obtient alors le facteur de réponse relatif

$$\frac{k_\lambda\ (\Delta v = -6)}{k_\lambda\ (\Delta v = -7)}\ .$$

La normalisation des sept différents systèmes étudiés aux valeurs obtenues pour CO^+ ($A \rightarrow X$) et N_2(2P) a été établie de la façon suivante: les facteurs de normalisation pour CO ($b \rightarrow a$) et N_2^+ (1N) ont été choisis de telle sorte que l'on ait le meilleur accord possible avec CO^+ ($A \rightarrow X$) et N_2(2P). L'extrapolation de CO ($b \rightarrow a$) à 255 nm donne le facteur de normalisation pour CO^+ ($B \rightarrow X$), puis l'interpolation de CO^+ ($B \rightarrow X$) à 214,5 nm donne le facteur de normalisation pour N_2 (LBH). Enfin, les valeurs lues sur la courbe à 198,4 et 196,8 nm permettent d'obtenir les valeurs de k_λ pour ${}^{14}N_2^+$ (2N) et ${}^{15}N_2^+$ (2N). La courbe est représentée sur la figure 4.

Remarque : Le vieillissement ou le salissement au cours du temps de l'ensemble ou de parties du système de détection optique peut entraîner des changements progressifs de la forme de la courbe. L'étalonnage doit donc être recommencé de temps à autre.

TABLEAU A1 : Détermination de la courbe de réponse du système de détection optique

Transition électron.	Bande v'-v"	λ / nm	$I_{exp}/_{th}$	k_λ	réf.	Symb.
CO $b^3\Sigma \rightarrow a^3\Pi$ 3ème système positif 3P	0-0	283,3	0,76	0,21	(111)	●
	0-1	297,7	1,00	0,28		
	0-2	313,4	1,74	0,48		
	0-3	330,6	2,42	0,67		
	0-4	349,3	5,30	1,47		
CO^+ $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ 1er système négatif 1N	1-0	211,2	0,78	0,017	(112)	Δ
	1-1	221,4	1,83	0,040		
	1-2	232,5	2,06	0,045		
	1-3	244,5	3,41	0,073		
	1-4	257,8	4,46	0,096		
	0-0	218,9	1,00	0,022		
	0-1	225,0	1,83	0,040		
	0-2	241,9	2,64	0,058		
	0-3	255,0	4,11	0,090		
CO^+ $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$ système "Comet tail bands" (C.T.B.)	5-0	359,0	1,00	1,00	(113)	▲
	4-0	378,5	1,09	1,09		
	3-0	400,8	1,00	1,00		
	4-2	451,8	0,72	0,72		
	1-0	455,3	0,88	0,88		
	2-1	469,3	0,87	0,87		
	1-1	506,0	0,40	0,40		
N_2^+ $B\,^2\Sigma_u^+ \rightarrow X\,^2\Sigma_g^+$ 1er syst. négatif 1N	0-0	391,4	1,00	1,10	(114)	■
	0-0	427,8	0,75	0,83		
N_2 $C\,^3\Pi_u \rightarrow B\,^3\Sigma_g$ 2ème système positif 2P	0-0	337,0	1,00	1,00	(115) et (40 a))	□
	0-1	357,6	0,94	0,94		
	0-2	380,4	1,04	1,04		
	1-0	315,8	0,53	0,53		
	1-2	353,6	0,87	0,87		
	1-3	375,4	1,00	1,00		
	1-4	399,7	0,87	0,87		
	2-1	313,5	0,42	0,42		
N_2 $a\,^1\Pi_g \rightarrow X\,^1\Sigma_g^+$ système "Lyman-Birge-Hopfield" L.B.H.	5-12	196,2	1,00	0,0092	(116)	○
	5-13	204,1	1,26	0,012		
	5-14	212,7	1,60	0,016		
	5-15	221,7	2,72	0,026		
	6-14	205,9	1,30	0,013		
	6-15	214,5	1,78	0,016		
$^{14}N_2^+$ et $^{15}N_2^+$ $C^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ 2ème système négatif 2N	3-9 } 14	191,3	0,65	0,0062	(24)	▽
	4-10 } 14	198,4	1,00	0,0095		
	3-9 } 15	190,0	0,35	0,0032		
	4-10 } 15	196,8	1,00	0,0091		

BIBLIOGRAPHIE

(1) D. RAPP, W.E. FRANCIS, J.Chem.Phys. 37 (1962) 2631

(2) R. MARX, Interactions between ions and molecules, Ed.P. Ausloos (Plenum Press, New York, 1975) P.563-577

(3) M.T. BOWERS, T. SU, Adv. in Electronics and Electron Physics 34 (1973) 223

(4) J.B. LAUDENSLAGER, W.T. HUNTRESS Jr, M.T. BOWERS, J.Chem. Phys. 61 (1974) 4600

(5) J.P. DOERING, Physics of Electronic and Atomic Collisions, VII ICPEAC 1971, North-Holland (1972)

(6) M. LIPELES, J. Chem. Phys. 51 (1969) 1252

(7) G. MAUCLAIRE, thèse, Orsay (1973)

(8) G. MAUCLAIRE, R. MARX, C. SOURISSEAU, C.A. van de RUNSTRAAT, S. FENISTEIN, soumis à Int.J. Mass. Spectrom. Ion. Phys. (1976)

(9) D. RAPP, P. ENGLANDER-GOLDEN, J. Chem. Phys. 43 (1965) 1464

(10) A. GAUDIN, R. HAGEMANN, J. de Chim. Phys. 64 (1967) 1209

(11) P.MAHADEVAN, G.D. MAGNUSON, Phys. Rev. 171 (1968) 103

(12) a) B.ROSEN, R. GOLDFINDER, J.DROWART, W.G. RICHARDS, G.VERHAEGEN, L. DENIS-GAUSSET, Selected constants and spectroscopic data relative to diatomic molecules, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sidney, Brunswick (1970)
b) R.F. BARROW, Diatomic molecules, Spectroscopic data, vol. I et II Paris (1973)

(13) R.W.B. PEARSE, A.G. GAYDON: Identification of molecular spectra, 3rd edition (Chapman-Hall, London, 1963)

(14) I. KOPP, R.LINDGREN, B.RYDH: Table of features of diatomic molecules in wavelength order, version A (1974)

(15) K.K.DOCKEN, Chem. Phys. Let. 30 (1975) 334

(16) C.A. van de RUNSTRAAT, F.J. de HEER, T.R. GOVERS, Chem. Phys. 3 (1974) 431

(17) L. ÅSBRINK, C.FRIDH, Physica Scripta, 9 (1974) 338

(18) F. GILMORE, J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer 5 (1965) 369

(19) D.C. CARTWRIGHT, T.H. DUNNING Jr., J. Phys. B 8 (1975) L 100

(20) T.R. GOVERS, C.A. van de RUNSTRAAT, F.J. de HEER, Chem.Phys. 9 (1975) 285

(21) E.C.Y. INN, Planet Space Sci. 15, (1967) 19

(22) A.L. SCHMELTEKOPF, E.E. FERGUSON, F.C. FEHSENFELD, J. Chem.Phys. 48 (1968) 2966

(23) R.F. HOLLAND, W.B. MAIER II, J. Chem. Phys. 55 (1971) 1299

(24) T.R. GOVERS, F.C. FEHSENFELD, D.L. ALBRITTON, P.G. FOURNIER J. FOURNIER, Chem. Phys. Let. 26, (1974) 134

(25) L.G. PIPER, L. GUNDEL, J.E. VELAZCO, D.W. SETSER, J. Chem. Phys. 62 (1975) 3883

(26) A.L. FARRAGHER, Trans. Far. Soc. 66 (1970) 1411

(27) R. MARX, G. MAUCLAIRE, S. FENISTEIN, Chem. Phys. Let. 33 (1975)357

(28) A.J. LORQUET, J.C. LORQUET, Chem. Phys. Let. 26 (1974) 138

(29) J. TELLINGHUISEN, D.L. ALBRITTON, Chem. Phys. Let. 31 (1975) 91

(30) J.H. MOORE Jr., J.P. DOERING, Phys. Rev. 177 (1969) 218

(31) R.F. STEBBINGS, A.C.H. SMITH, H. EHRHARDT, J. Chem. Phys. 39 (1963) 968

(32) D.L. ALBRITTON, A.L.SCHMELTEKOPF, R.N. ZARE, Diatomic Intensity Factors, en préparation

(33) C.E. MOORE, Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra, NSRDS-NBS 34 (U.S. Dept of Commerce, Washington D.C., 1970)

(34) P.R. KEMPER, M.T. BOWERS, J. Chem. Phys. 59 (1973) 4915

(35) M.T.BOWERS, D.D. ELLEMAN, Chem. Phys. Let. 16 (1972) 486

(36) P.R.KEMPER, M.T. BOWERS, Chem. Phys. Let. 36 (1975) 183

(37) P. FOURNIER, C.A. van de RUNSTRAAT, T.R. GOVERS, T. SCHOPMAN, F.J. de HEER, J. LOS, Chem. Phys. Let. 9 (1971) 426

(38) R. ANDERSON, Atomic Data 3 (1971) 227

(39) C.E. MOORE, Atomic Energy Levels Derived from the Analyses of Optical Spectra, NBS Circ. 467 (U.S. Dept. of Commerce, Washington D.C., 1952)

(40) a) D.J. BURNS, F.R. SIMPSON, J.W. Mc CONKEY, J. Phys. B. 2 (1969) 52

b) J.F.M. AARTS, thèse Leiden (1970)

(41) a) D.C. FULLERTON, T.F. MORAN, J. Chem.Phys. 54 (1971) 5221

b) F.A. WOLFF, J. Chem. Phys. 44 (1966) 1619

(42) D.C. JAIN, R.C. SHANI, Int. J. of Quant. Chem. 1 (1967) 721

(43) G. HERZBERG, Spectra of diatomic molecules, 2nd Edition (van Nostrand, Princeton, N.J., 1950)

(44) a) W.B. MAIER II, R.F. HOLLAND, J. Chem. Phys. 52 (1970) 2997 et 55 (1971) 2602

b) W.B. MAIER II, J. Chem. Phys. 61 (1974) 3459

c) N.R. DAILY, R.E. POWELL, Int. J. Mass. Spectrom.Ion Phys. 16 (1975) 443

(45) J.B. TELLINGHUISEN, C.A. WINKLER, C.G.F. FREEMAN, M.J. Mc EWAN, L.P. PHILLIPS, J. Chem. Soc. Far. II 68 (1972) 833

(46) F. SPEIER, F.J. COMES, Z. NATURFORSCH 27a (1972) 769

(47) J.K. KIM, W.T. HUNTRESS Jr., Int. J. Mass. Spectrom.Ion Phys. 16 (1975) 451

(48) R.C. BOLDEN, N.D. TWIDDY, Faraday Disc. Chem. Soc. 53 (1972) 192

(49) C.J. HOWARD, H.W. RUNDLE, F. KAUFMAN, J. Chem.Phys. 53 (1970) 3745

(50) J. SCHUTTEN, F.J. de HEER, H.R. MOUSTAFA, A.J.H. BOERBOOM, J. KISTEMAKER, J. Chem. Phys. 44 (1966) 3924

(51) R.B. CAIRNS, H. HARRISON, R.I. SCHOEN, J. Chem. Phys. 55 (1971)4886

(52) J.H.D. ELAND, Chem. Phys. 11 (1975) 41

(53) J. APPELL, J. DURUP, Int. J. Mass Spectrom.Ion Phys. 10 (1972 /73)247

(54) D.H. KATAYAMA, R.E. RUFFMAN, C.L. O'BRYAN, J. Chem. Phys. 59 (1973) 4309

(55) C. BRUNDLE, D.W. TURNER, Proc. Roy. Soc. London A 307 (1968) 27

(56) A.W. POTTS, W.C. PRICE, Proc. Roy. Soc. London A 326 (1972) 181

(57) P.A. WEHINGER, S. WYCKOFF, G. HERZBERG, H. LEW, Astrophys. J. 190 (1974) L 43

(58) J.H.D. ELAND, Communication privée (1975)

(59) V.H. DIBELER, J.A. WACKER, H.M. ROSENSTOCK, J. Res. NBS 70A (1966) 459

(60) H.P.D. LIU, G. VERHAEGEN, Int. J. Quant. Chem. 5 (1971) 103

(61) A.J. MERER, D.N. MALM, R.W. MARTIN, M. HORANI, J. ROSTAS, Can. J. Phys. 53 (1975) 251

(62) G. PARLANT, communication privée (1976)

(63) K.E. Mc CULLOH, Proc. IV Conf. VUV Radiation Phys., Hambourg, 1974, Eds E.E. KOCH, R.H. HAENSEL, C. KUNZ, p. 195

(64) C. CARLONE, F.W. DALBY, Can. J. Phys. 47 (1969) 1945

(65) D. RAKOTOARIJIMY, Physica 41 (1969) 29

(66) B. HURON, Communications privées(1975-76)

(67) R.J. LE ROY, E.R. VRSCAY, Can. J. Phys. 53 (1975) 1560

(68) T.C. JAMES, J. Chem. Phys. 32 (1960) 1770

(69) R.C.M. LEARNER, Proc. Roy. Soc. A 269 (1962)311

(70) B. CHAKRABONTY, Y.K.PAN, T.Y. CHANG, J. Chem. Phys. 55 (1971)5147

(71) J. BRZOZOWSKI, P. ERMANN, H. LEW, Chem. Phys. Let. 34 (1975) 267

(72) J. BRZOZOWSKI, N. ELANDER, P. ERMANN, M. LYYRA, Physica Scripta 10 (1974) 241

(73) G.R.MÖHLMANN , K.K. BHUTANI, F.J. de HEER, S. TSURUBUCHI, à paraître

(74) P. ERMANN, J. BRZOZOWSKI, Phys. Let. 46A (1973) 79

(75) G.R. BRANTON, C.E. BRION, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 3 (1974)129

(76) F. FIQUET-FAYARD, P.M. GUYON, Molec. Phys. 11 (1966) 17

(77) J.C. LECLERC, J.A. HORSELEY, J.C. LORQUET, Chem. Phys. 4 (1974) 337

(78) A.J. LORQUET, J.C. LORQUET, Chem. Phys. 4 (1974) 353

(79) J.A. SMITH, P.JØRGENSEN, Y. OHRN, J. Chem. Phys. 62(1975) 1285

(80) H. SAKAI, S.YAMABE,T.YAMABE, K.FUKUI, H.KATO, Chem.Phys. Let. 25 (1974) 541

(81) J. DURUP, Advances in Mass Spectrometry vol.6 ed. A.R. West (Applied Science Publishers, Barking, England, 1974) p. 691

(82) M. KIMURA, T. NISHITANI, J. Phys. Soc. Japan Let. 39 (1975) 551

(83) C.B. COLLINS, W.W. ROBERTSON, J. Chem. Phys. 40 (1964) 701

(84) G. VERHAEGEN, J. Chem. Phys. 49 (1968) 4696

(85) C. BAKER, D.W. TURNER, Proc. Roy. Soc. A308 (1968) 19

(86) V.H. DIBELER, R.M. REESE, J. Chem. Phys. 40 (1964) 2034

(87) J.E. COLLIN, J.DELWICHE, Can. J. Chem. 45 (1967) 1883

(88) F. FIQUET-FAYARD, J. de Chim.Phys. 64(1967) 320

(89) V.H.DIBELER, J.A. WALKER, K.E.Mc CULLOH, J. Chem. Phys. 59 (1973)5

(90) H. OKABE, V.H. DIBELER, J. Chem. Phys. 59 (1973) 2430

(91) S.P. SO, W.G. RICHARDS, J. Chem. Soc. Far. Trans. I, 71 (1975) 660

(92) H. OKABE, J. Chem. Phys. 62 (1975) .2782

(93) F.H. FIELD, J.L. FRANKLIN, F.W. LAMPE, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957)2665

(94) C.I.M. BEENAKKER,F.J. de HEER, Chem. Phys. 6 (1974) 291

(95) G.HERZBERG, J.W.C. JOHNS, Astrophys. J. 158 (1969) 399

(96) A.J. LORQUET, J.C. LORQUET, H. WANKENNE, J. MOMIGNY, J. Chem. Phys. 55 (1971) 4053

(97) Handbook of Chemistry and Physics, 54th ed. (1973-74) C.R.C. Press p. E 222

(98) P.L. MOORE, J.C. BROWNE, F.A. MATSEN, J. Chem. Phys. 43 (1965) 903

(99) S.M. READ, J.T. VAN DERSLICE, F. JENČ, J. Chem. Phys.37 (1962) 205

(100) J. BOTTERUD, A. LOFTHUS, L. VESETH, Physica Scripta 8 (1973) 218

(101) S. GREEN, S. HORNSTEIN, C.F. BENDER, Astrophys. J. 179(1973) 671

(102) J. BRZOZOWSKI, N. ELANDER, P.ERMANN,M. LYYRA, Astrophys. J. 193 (1974) 741

(103) D. VILLAJERO, R. STOCKBAUER, M.G. INGHRAM, J. Chem. Phys. 50 (1969) 1754

(104) D.R. CHILDS, J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer 4 (1964) 283

(105) D.L. ALBRITTON, Y.A. BUSCH, F.C. FEHSENFELD, E.E. FERGUSON, T.R. GOVERS, M. Mc FARLAND, A.L. SCHMELTEKOPF, J. Chem. Phys. 58 (1973) 4036

(106) R.S. HEMSWORTH, R.C. BOLDEN, M.J. SHAW, N.D. TWIDDY, Chem. Phys. Let. 5 (1970) 237

(107) R.C. BOLDEN, R.S. HEMSWORTH, M.J. SHAW, N.D. TWIDDY, J. Phys. B 3 (1970) 45

(108) a) H.H. HARRIS, M.G. CROWLEY, J.I. LEVENTHAL, Chem. Phys. Let. 29 (1974) 540

b) F.G. GILMORE, J. Quant. Spectr. Radiat.Transfer 5 (1965) 369

(109) J.F.M. AARTS, F.J. de HEER, J. Opt. Soc.Am. 58 (1968) 1666

(110) J.W. McCONKEY, J. Opt. Soc. Am. 59(1969) 110

(111) R.W. NICHOLLS, D. ROBINSON, Proc. Phys. Soc. A 71 (1958) 957

(112) R.W. NICHOLLS, Can. J. Phys. 40 (1962) 1772

(113) R.F. HOLLAND, W.B. MAIER II, J. Chem. Phys. 56 (1972) 5229

(114) J.F.M. AARTS, F.J. de HEER, D.A. VROOM, Physica 40(1968) 197

(115) D.E. SHEMANSKY, A.L. BROADFOOT, J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer 11 (1971) 1385

(116) R.F. HOLLAND, J. Chem. Phys. 51 (1969) 3940